

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Направление подготовки Химия

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Процессы испарения и термодинамические свойства керамики
на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$

Студент 2 курса

Ворожцов Виктор Алексеевич

Уровень/ступень образования:

магистратура,

И. о. заведующего кафедрой:

доц., к. х. н. Тимошкин А. Ю.

Научный руководитель:

проф., д. х. н., чл.-корр. РАН Столярова В. Л.

Санкт-Петербург

2018

Оглавление

Введение	4
1 Обзор литературы.....	7
1.1 Актуальность изучения керамики на основе системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2	7
1.2 Особенности фазовых равновесий в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2	10
1.3 Испарение и термодинамические свойства индивидуальных оксидов в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2	15
1.3.1 Оксид гадолиния(III)	15
1.3.2 Оксид иттрия(III)	19
1.3.3 Оксид гафния(IV)	23
1.4 Испарение и термодинамические свойства бинарных систем Gd_2O_3 - Y_2O_3 , Gd_2O_3 - HfO_2 , Y_2O_3 - HfO_2	27
2 Экспериментальная часть	30
2.1 Масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена	30
2.2 Аппаратура.....	39
2.3 Получение и анализ химического состава керамики на основе системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2	41
2.4 Результаты изучения процессов испарения и термодинамических свойств системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2	48
2.4.1 Испарение и термодинамические свойства компонентов в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3	48
2.4.2 Испарение образцов и термодинамические свойства компонентов в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2	53
2.5 Возможности применения метода Редлиха-Кистера для описания термодинамических свойств многокомпонентных систем.....	56
3 Обсуждение результатов	59
3.1 Достоверность полученных экспериментальных данных	59
3.2 Особенности описания термодинамических свойств керамики на основе системы Gd_2O_3 - Y_2O_3	62

3.3 Особенности описания термодинамических свойств керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	67
Выводы	76
Благодарности	78
Список литературы.....	79
Приложение А.....	87
Приложение Б	89
Приложение В	92

Введение

В настоящее время многокомпонентные оксидные системы рассматриваются в качестве перспективной основы современных неорганических материалов, особенно керамики высшей огнеупорности [1]. Благодаря сочетанию таких важных физико-химических свойств, как стабильность при высоких температурах, механическая прочность и низкая теплопроводность, оксидные системы являются уникальными материалами для применения в различных высокотемпературных технологиях и во многих областях техники, например, в ракетостроении, самолётостроении, энергетике и металлургии. Синтез и эксплуатация изделий из оксидных материалов высшей огнеупорности, как правило, протекают при высоких температурах, поэтому для их успешного получения и применения необходима информация о процессах испарения и термодинамических свойствах перспективных оксидных систем.

Объектом исследования в настоящей работе является керамика на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, которая представляет значительный интерес для создания широкого спектра новых материалов. Наличие в составе данной системы оксида гафния, стабилизированного оксидами редкоземельных элементов, делает возможным получение на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ материалов высшей огнеупорности, которые могут применяться в различных областях современных высокотемпературных технологий. Как неоднократно показано [2, 3], керамика на основе исследуемой системы может использоваться при создании форм отливки лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) с целью оптимизации технологии литья деталей ГТД из ниобиевых сплавов, что представляет собой актуальную и сложную задачу для современной авиационно-космической техники [4, 5]. На основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ также могут быть разработаны перспективные термобарьерные покрытия с низкой теплопроводностью [6-9]. Благодаря высокому коэффициенту поглощения нейтронов, оксид гафния, стабилизированный оксидами редкоземельных элементов, может также применяться для технологически важных материалов в ядерной промышленности, например, регулирующих стержней в ядерных реакторах [10].

Керамика высшей огнеупорности, как правило, синтезируется и эксплуатируется при высоких температурах, при которых возможно избирательное испарение компонентов. Следовательно, факторами, ограничивающими применение материалов на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, могут являться:

- избирательное испарение оксидов редкоземельных элементов, более легколетучих по сравнению с HfO_2 ;
- наличие высокотемпературных фазовых переходов в твёрдой фазе между полиморфными модификациями оксида гафния, приводящих к значительному изменению физико-химических свойств.

Таким образом, изучение высокотемпературных равновесий конденсированная фаза-пар в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ весьма актуально для широкого спектра высокотемпературных приложений в современной технике. Термодинамические свойства системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, которые впервые могут быть получены при высоких температурах, не только представляют интерес с прикладной точки зрения для выявления эффективных подходов при синтезе и эксплуатации материалов на основе рассматриваемой системы, но и имеют самостоятельное фундаментальное значение. Указанные данные могут быть использованы в дальнейшем для прогнозирования термодинамических свойств и фазовых равновесий в рамках различных модельных представлений.

Данные о процессах испарения и термодинамических свойствах системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ в широком концентрационном диапазоне в литературе не найдены. Ранее были изучены процессы испарения и термодинамические свойства двух бинарных систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [11], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [12] и единственного образца системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [13]. Следовательно, в данной работе для восполнения пробелов в информации о равновесиях конденсированная фаза-пар в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ будет впервые проведено изучение процессов испарения и термодинамических свойств образцов керамики на её основе методом высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС). ВТМС является уникальным экспериментальным подходом, объединяющим классический эффузионный метод определения общего давления пара над исследуемой системой и масс-спектрометрический анализ состава пара над ней. Взаимодополняющее сочетание возможностей двух указанных методов позволяет не

только идентифицировать молекулярные формы пара и определять их парциальные давления, но и получать термодинамические свойства компонентов в конденсированной фазе и молекулярных форм пара. К важной информации, получаемой методом ВТМС, относятся температурные диапазоны и формы испарения компонентов образцов, скорости их испарения, а также определение возможности избирательного испарения компонентов изучаемой системы.

Таким образом, целью настоящей работы является изучение процессов испарения и термодинамических свойств образцов керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ методом ВТМС. В связи с этим поставлены следующие задачи для достижения цели данного исследования:

- идентификация молекулярных форм пара над керамическими образцами системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ методом ВТМС;
- определение парциальных давлений идентифицированных молекулярных форм пара и скоростей испарения указанных образцов керамики при высоких температурах;
- определение активностей компонентов в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$;
- оценка избыточной энергии Гиббса и энергии Гиббса смешения в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$;
- рассмотрение полученных в настоящей работе термодинамических свойств в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ с использованием аппроксимации по методу Редлиха-Кистера, а в бинарной системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ в рамках теории регулярных и субрегулярных растворов.

1 Обзор литературы

1.1 Актуальность изучения керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$

Актуальность изучения системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ обусловлена возможностью создания широкого спектра новых материалов на её основе. Особый интерес вызывает получение на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ материалов высшей огнеупорности, способных сохранять свои эксплуатационные характеристики до температуры 2000 К и выше. Указанные материалы могут найти применение в авиационно-космической технике и энергетике при получении и применении ГТД.

Создание новых моделей самолётов и ракет, отвечающих заданным стандартам грузоподъёмности и достигаемых скоростей, невозможно без новых материалов [4]. Для самолёто- и ракетостроения первостепенную важность имеет информация о процессах, протекающих с материалами при их эксплуатации, и понимание того, как изменение способов и условий получения материалов влияет на их физико-химические и эксплуатационные свойства. Роль химической науки при разработке важных для самолёто- и ракетостроения материалов трудно переоценить, так как достижения в области химии и исследованиях химических свойств материалов всегда предшествуют внедрению и эксплуатации авиационных и ракетных материалов [5]. Наряду с этим развитие высокотемпературной химии материалов безусловно стимулируется также потребностями машиностроения в конструкционных материалах нового типа.

В течение последнего десятилетия к числу актуальных задач в авиации относится модернизация ГТД, для проведения которой выделяют три основных направления [4]: разработку новых сплавов для деталей ГТД нового поколения; оптимизацию технологии литья лопаток ГТД; получение материалов для теплозащитных покрытий ГТД, работающих при температурах 2100-2200 К. Как следует из анализа физико-химических свойств оксидных материалов, системы, содержащие оксиды гафния и редкоземельных элементов, наиболее перспективны для использования в двух последних направлениях [4, 8, 10, 14, 15].

Для оптимизация технологии литья лопаток и других деталей ГТД необходимо получение новых тонкостенных литейных форм и стержней, имеющих высокие температуры плавления. Материал литейных форм должен выдерживать температуру выше 2073 К, тогда как предельные рабочие температуры существующих литейных форм не превышают 1873 К, причём должны быть исключены потери тепла через стенки этих форм, благодаря использованию материалов с низкой теплопроводностью [4]. Анализ высокотемпературных свойств оксидных систем позволил остановить выбор на системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, поскольку материалы на её основе отличаются высокими температурами плавления и низкими теплопроводностями [10, 14, 15], поэтому они являются перспективными кандидатами для изготовления форм и стержней отливки деталей ГТД [2, 3].

Другое направление модернизации ГТД – это получение материалов для термобарьерных покрытий (ТБП) деталей ГТД нового поколения. Детали авиационных двигателей подвергаются в процессе работы тяжёлым механическим, химическим и тепловым нагрузкам, поэтому на поверхности деталей турбин наносят специальные покрытия, защищающие их от высокотемпературного окисления и деградации и позволяющие увеличить температуру газа на входе в турбину для повышения эффективности двигателя [6, 7]. Увеличение количества исследований с целью поиска новых керамических материалов для ТБП за прошедшее десятилетие связано с тем, что традиционные материалы ТБП достигли пределов своих эксплуатационных возможностей [7]. Требования к материалам ТБП включают высокие температуры плавления, отсутствие фазовых переходов от комнатной до рабочей температур, низкую теплопроводность, высокий коэффициент теплового расширения, совпадающий с коэффициентом расширения защищаемого сплава, поэтому количество материалов для ТБП значительно ограничено.

Наиболее изученным и часто используемым материалом для ТБП в настоящее время является стабилизированный оксидом иттрия оксид циркония [6, 7, 9, 16]. Основным недостатком стабилизированного оксида циркония является ограниченный диапазон рабочих температур до 1473 К вследствие распада метастабильного тетрагонального твёрдого раствора до двухфазной системы, состоящей из тетрагонального и кубического твёрдых растворов [7]. Следовательно, по мере

повышения рабочих температур ГТД появляется необходимость разработки новых материалов ТБП с меньшей теплопроводностью и увеличенным температурным интервалом фазовой стабильности, способных функционировать более длительное время и при более высоких температурах, чем стабилизированный оксидом иттрия оксид циркония [9, 16]. В настоящее время для получения новых материалов ТБП предлагается вводить другие стабилизаторы к оксиду циркония, например, оксид гадолиния [17], добавление которого, как показано в [6], снижает теплопроводность материала больше, чем добавление таких же количеств оксидов неодима, иттербия, эрбия или никеля.

Перспективным подходом для улучшения характеристик материалов ТБП является замещение оксида циркония оксидом гафния [8, 9, 15, 16, 18]. Показано [14, 15], что керамика на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов может превосходить материалы на основе оксида циркония по высокотемпературной фазовой стабильности из-за того, что фазовый переход между тетрагональной и моноклинной модификациями HfO_2 происходит при более высоких температурах по сравнению с соответствующим переходом ZrO_2 . Более того, вследствие более лёгкой релаксации напряжений в материале при высоких температурах объёмные изменения, сопровождающие указанный выше фазовый переход, должны представлять меньшую опасность для изделий из HfO_2 , чем из ZrO_2 .

Следует отметить, что керамика на основе оксида гафния в комбинации с редкоземельными элементами может также использоваться в различных областях ядерной промышленности [10, 15]. Материалы на основе гафнатов лантаноидов представляют интерес для технологии утилизации радиоактивных отходов, так как гафнаты лантаноидов устойчивы по отношению к ионизирующему излучению, высоким температурам, а также способны образовывать твёрдые растворы с актиноидами [10, 15, 19]. Материалы на основе HfO_2 обладают высоким сечением поглощения нейтронов, что делает их перспективными для регулирующих стержней в водоохлаждаемых ядерных реакторах [10, 20].

Известно, что соединения со структурой пироклора с общей формулой $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ представляют интерес как системы с уникальными электрохимическими свойствами [21]. Согласно [22] в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ найдено подобное соединение –

гафнат гадолия $Gd_2Hf_2O_7$. Необходимо отметить, что из-за наличия кислородных вакансий, обусловленных тем, что в структуре пирохлора не занята одна восьмая кристаллографических анионных позиций, гафнаты лантаноидов со структурой пирохлора обладают собственной кислородной проводимостью [23, 24]. Как показано в [21, 23, 25], гафнат гадолия обладает наибольшей электропроводностью по сравнению с гафнатами других лантаноидов, что открывает возможность разработки на его основе газовых сенсоров, мембран для выделения кислорода и твёрдооксидных топливных элементов, работающих при температурах выше 1200 К [23]. Было также установлено, что тонкие плёнки оксида гафния, допированные гадолинием и иттрием, приобретают сегнетоэлектрические свойства [26, 27]. Рассматриваемая система привлекает внимание как кандидат для получения сегнетоэлектрической оперативной памяти (FRAM) со структурой металл-сегнетоэлектрик-металл [26, 27], благодаря разработанной технологии внедрения плёнок на основе HfO_2 в микроэлектронике, стабильности при их контакте с кремнием и большой ширине запрещённой зоны.

Таким образом, из сказанного выше следует, что система Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 перспективна для получения широкого спектра новых материалов, включая материалы высшей огнеупорности, что делает актуальным изучение высокотемпературных физико-химических свойств керамики на основе указанной системы, в частности процессов испарения и термодинамических свойств при высоких температурах.

1.2 Особенности фазовых равновесий в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2

Оксид гадолия(III) может существовать в нескольких полиморфных модификациях [28-31]. При комнатной температуре оксид гадолия может существовать в виде кубической модификации C- Gd_2O_3 с пространственной группой Ia-3 (структурный тип биксбиита) и моноклинной модификации B- Gd_2O_3 с пространственной группой C/2m [28-31]. При нагревании до температуры (2443 ± 10) К при атмосферном давлении происходит фазовый переход от B- Gd_2O_3 до гексагональной модификации оксида гадолия A- Gd_2O_3 с пространственной группой R-3m1 [28-31]. При температуре (2481 ± 10) К гексагональный A- Gd_2O_3 претерпевает

превращение в высокотемпературную гексагональную модификацию $\text{H-Gd}_2\text{O}_3$, обладающую параметрами элементарной ячейки, близкими к параметрам в $\text{A-Gd}_2\text{O}_3$, но принадлежащую другой пространственной группе $\text{P6}_3/\text{mmc}$ [30, 31]. При дальнейшем нагревании до температуры (2633 ± 20) К $\text{H-Gd}_2\text{O}_3$ переходит в высокотемпературную кубическую модификацию $\text{X-Gd}_2\text{O}_3$ (пространственная группа Im-3m) [30, 32]. Плавление оксида гадолиния протекает при температуре (2693 ± 20) К [30, 32].

Оксид иттрия(III) обладает меньшим числом полиморфных модификаций в твёрдой фазе, чем оксид гадолиния(III) [30]. При комнатной температуре устойчив кубический оксид $\text{C-Y}_2\text{O}_3$ (Ia-3). При температуре (2600 ± 30) К происходит фазовый переход к гексагональной модификации $\text{H-Y}_2\text{O}_3$ ($\text{P6}_3/\text{mmc}$), которая существует до температуры плавления (2712 ± 12) К [30, 33].

При атмосферном давлении оксид гафния(IV) имеет три стабильные полиморфные модификации [30, 34]. При комнатной температуре наиболее устойчивой является моноклинная фаза HfO_2 ($\text{P2}_1/\text{c}$). При температуре 1993 К моноклинный HfO_2 превращается в тетрагональную модификацию ($\text{P4}_2/\text{nmc}$). Переход тетрагональный \leftrightarrow кубический HfO_2 (Fm-3m , структурный тип флюорита) происходит при температуре 2873 К. HfO_2 в кубической модификации плавится при температуре 3073 К [30, 34].

Фазовые равновесия в бинарных системах $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ неоднократно изучены [35-40] и обобщены в справочнике [41]. Однако при температурах ниже 1773 К фазовые соотношения в этих системах не исследованы из-за того, что низкая скорость диффузии компонентов не позволяет достичь равновесия при образовании новых фаз [22]. Фазовые диаграммы указанных выше систем отличаются большой протяжённостью твёрдых растворов на основе полиморфных модификаций составляющих их оксидов [22].

В системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ химических соединений не образуется, однако наблюдается существование твёрдых растворов на основе полиморфных модификаций Gd_2O_3 и Y_2O_3 [38]. Непрерывные твёрдые растворы формируются кубическими ($\text{C-Gd}_2\text{O}_3$, $\text{C-Y}_2\text{O}_3$) и гексагональными ($\text{H-Gd}_2\text{O}_3$, $\text{H-Y}_2\text{O}_3$) модификациями соответствующих оксидов [36]. Например, твёрдый раствор с

гексагональной структурой устойчив во всём диапазоне концентраций компонентов в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ при температурах 2481-2712 К. В системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ также образуются твёрдые растворы на основе В- Gd_2O_3 , А- Gd_2O_3 и Х- Gd_2O_3 с ограниченной растворимостью Y_2O_3 в них, как показано на рис. 1 [38, 41]. На кривой ликвидуса в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ имеется перитектика при температуре 2673 К и содержании Y_2O_3 30 мол. % [22, 41].

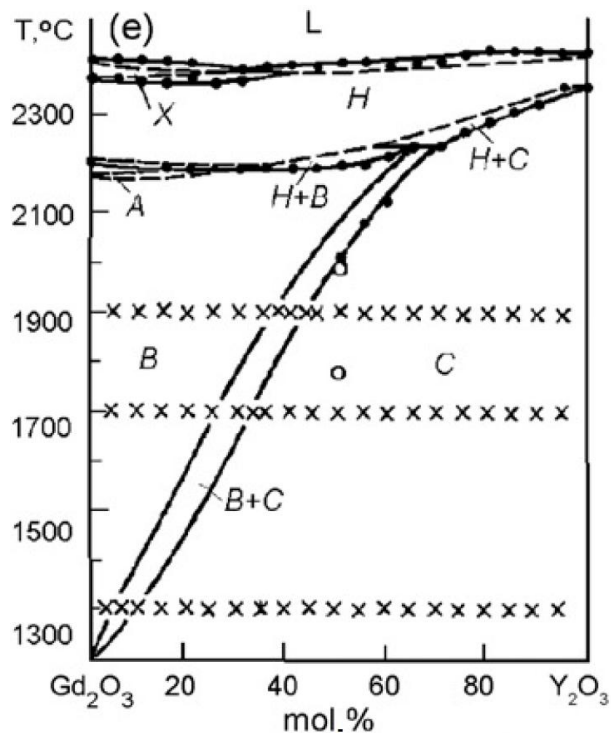


Рисунок 1. Фазовая диаграмма системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ по данным работы [22].

В системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ установлено существование одного соединения [38]. Это соединение – гафнат гадолия $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора (Fd-3m). Гафнат гадолия образует область гомогенного твёрдого раствора со структурой пирохлора, ширина которой практически не меняется при изменении температуры до разложения соединения и составляет 30-38 мол. % Gd_2O_3 . Твёрдый раствор типа пирохлора отделён от твёрдого раствора типа флюорита на основе кубического HfO_2 двухфазными областями. При температуре (2620 ± 50) К гафнат гадолия со структурой пирохлора претерпевает твёрдофазное превращение до твёрдого раствора со структурой флюорита [38]. Плавление твёрдого раствора состава $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ начинается при температуре 2790 К [22]. Кроме протяжённого твёрдого раствора со структурой флюорита, в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ наблюдаются и твёрдые растворы на

основе других модификаций HfO_2 (тетрагональной и моноклинной), растворимость Gd_2O_3 в них не превышает 3 мол. %. Твёрдые растворы на основе моноклинной, гексагональной и высокотемпературной кубической модификаций Gd_2O_3 отличаются малой растворимостью в них HfO_2 (меньше 10 мол. % HfO_2) и отделены от твёрдого раствора типа флюорита двухфазными областями. Как показано на рис. 2, минимальная температура ликвидуса соответствует эвтектике при температуре 2583 К и 22 мол. % HfO_2 [22, 38].

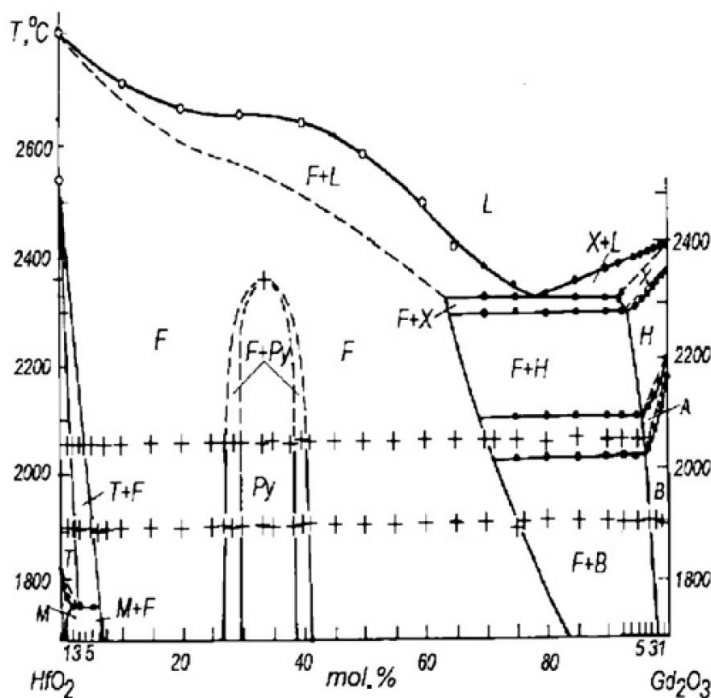


Рисунок 2. Фазовая диаграмма системы Gd_2O_3 - HfO_2 по данным работы [22].

Фазовая диаграмма системы Y_2O_3 - HfO_2 представлена на рис. 3. В системе Y_2O_3 - HfO_2 не обнаружено соединений при температуре, более высокой чем 1973 К [39-41]. Доминирующими на фазовой диаграмме в широком интервале температур являются кубические твёрдые растворы структурных типов флюорита и биксбиита, отделенные друг от друга двухфазной областью, ширина которой составляет 55-75 мол. % Y_2O_3 при 2373 К. В рассматриваемой бинарной системе наблюдаются также узкие диапазоны твёрдых растворов на основе тетрагональной и моноклинной модификаций HfO_2 (растворимость в них Y_2O_3 до 2 мол. %) и твёрдый раствор на основе HfO_2 - Y_2O_3 , в котором растворяется не более 3 мол. % HfO_2 [22, 40]. На кривой ликвидуса обнаружена эвтектика при температуре 2673 К и 16 мол. % HfO_2 .

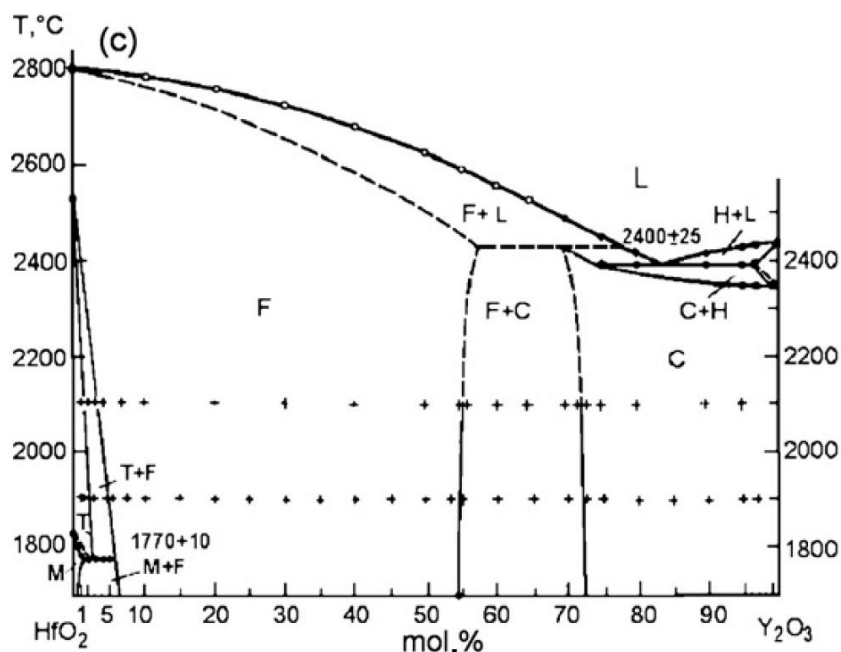


Рисунок 3. Фазовая диаграмма системы Y_2O_3 - HfO_2 по данным работы [22].

Фазовая диаграмма системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 в широком интервале температур и концентраций в литературе не найдена. Поверхность солидуса системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 представлена на рис. 4 [22]. В этой работе были рассчитаны характерные особенности поверхности ликвидуса и солидуса в рассматриваемой системе. Следует отметить, что были найдены две инвариантные точки, представляющие реакции перитектического типа с участием расплава. Было показано [22], что эвтектика в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 совпадала с эвтектикой в системе Gd_2O_3 - HfO_2 . Следовательно, минимальная температура, при которой появляется термодинамически стабильный расплав в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 , составляет 2583 К.

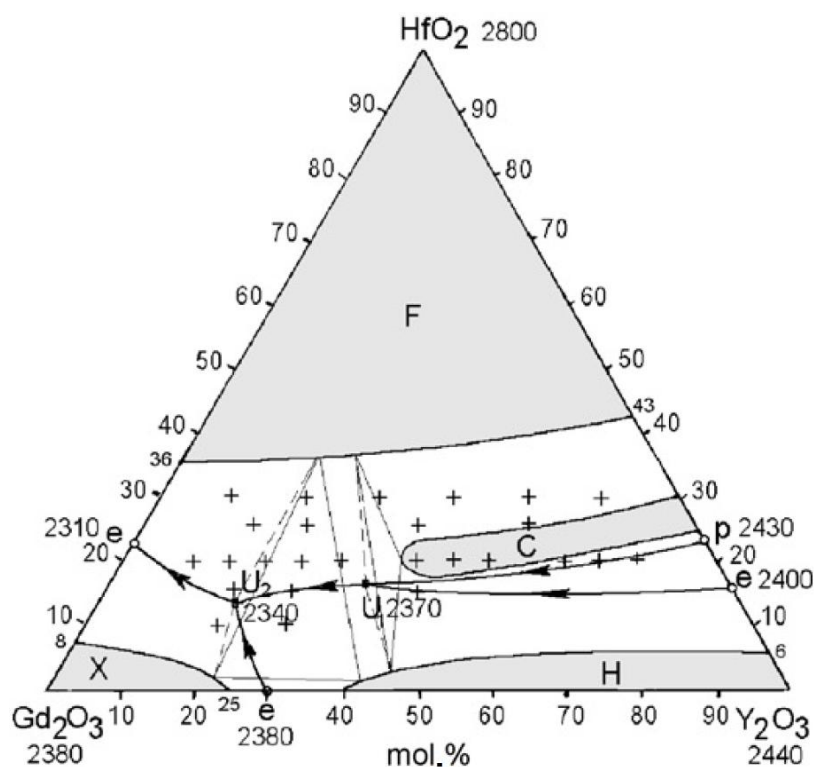


Рисунок 4. Поверхность солидуса в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 , рассчитанная в работе [22]. «+» – рассчитанные данные. Температуры даны в градусах Цельсия. U_2 соответствует перитектической реакции $L+H=X+F$. U_1 соответствует перитектической реакции $L+C=H+F$.

1.3 Испарение и термодинамические свойства индивидуальных оксидов в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2

1.3.1 Оксид гадолиния(III)

Процессы испарения индивидуального Gd_2O_3 неоднократно были изучены ранее [11, 42-45].

В работе [42] методом высокотемпературной масс-спектрометрии был исследован состав пара над полуторными оксидами всех лантаноидов, в том числе над Gd_2O_3 , при испарении с иридиевой ленты. В масс-спектре пара над индивидуальным Gd_2O_3 были идентифицированы ионы Gd^+ и GdO^+ с соотношением интенсивностей ионных токов $Gd^+:GdO^+$, которое составляло соответственно 1.0:0.83 при энергии ионизации 10 эВ и 0.3:1.0 при энергии ионизации 45 эВ [42]. При

испарении с открытой поверхности (по методу Ленгмюра) были найдены парциальные давления молекулярных форм пара над индивидуальным La_2O_3 , что позволило использовать эти данные для оценки парциальных давлений GdO над Gd_2O_3 при одновременном испарении эквимолекулярных количеств указанных оксидов. В результате была получена температурная зависимость парциальных давлений GdO над Gd_2O_3 в интервале температур 1923-2173 К [42].

Испарение Gd_2O_3 было изучено в работе [43] методом высокотемпературной масс-спектрометрии на времяпролётном масс-спектрометре. Было показано [43], что соотношение интенсивностей ионных токов Gd^+ к GdO^+ в масс-спектре пара над Gd_2O_3 при энергии ионизации 20 эВ близко к нулю. Отмечено, что изменение температуры в интервале 2000-2500 К не оказало значительного влияния на указанное соотношение. Парциальные давления GdO над Gd_2O_3 в работе [43] не были найдены. Таким образом, был сделан вывод об испарении оксида гадолиния по реакции (1):



В работе [44] был изучен переход оксида гадолиния в газовую фазу как классическим эффузионным методом Кнудсена, так и масс-спектрометрическим методом Кнудсена на времяпролётном масс-спектрометре при испарении из вольфрамовых эффузионных камер. Состав пара над Gd_2O_3 был идентифицирован масс-спектрометрическим методом при энергии ионизирующих электронов 25 эВ. При температурах 2408-2546 К в паре над Gd_2O_3 были найдены молекулярные формы GdO , Gd и O . Соотношение парциальных давлений GdO и Gd незначительно изменялось в изученном температурном интервале и составляло более 200, следовательно, испарение индивидуального Gd_2O_3 протекало по уравнению (1). В рассматриваемом эксперименте [44] в масс-спектре пара при испарении оксида гадолиния не были зарегистрированы ионы, соответствующие газообразным оксидам вольфрама. Классическим эффузионным методом Кнудсена были определены скорости эффузии Gd_2O_3 из камеры Кнудсена в температурном интервале 2408-2546 К, с использованием которых далее были найдены энергия диссоциации и энтальпия образования GdO , пересчитанные при 0 К [44]. Было показано, что потери вольфрама

¹ где здесь и далее формулы в круглых и квадратных скобках соответствуют газообразному и конденсированному состоянию вещества соответственно.

при испарении Gd_2O_3 в интервале температур 2408-2546 К составили с поправкой на собственное испарение материала камеры 0.1 моль на 1.0 моль Gd_2O_3 , что свидетельствовало о степени взаимодействия W и Gd_2O_3 в указанном температурном интервале.

С использованием данных о скорости эффузии Gd_2O_3 , приведённых в [44] при испарении индивидуального Gd_2O_3 при температурах 2408-2546 К, можно вывести уравнение температурной зависимости парциальных давлений GdO над Gd_2O_3 в предположении об испарении Gd_2O_3 по уравнению (1). Полученная температурная зависимость парциальных давлений GdO над Gd_2O_3 может быть представлена уравнением (2):

$$\lg p(GdO, атм) = -\frac{(32000 \pm 2000)}{T} + (8.0 \pm 0.8). \quad (2)$$

Общее давление пара над Gd_2O_3 в интервале температур 2350-2590 К было получено в работе [45] классическим эффузионным методом Кнудсена. Испарение образца проводилось из вольфрамовой эффузионной камеры. Было показано, что потери вольфрама при температуре 2570 К составили 0.02 моль на 1.00 моль Gd_2O_3 , что в пять раз меньше по сравнению с результатами, полученными ранее в работе [44]. После частичного испарения Gd_2O_3 при температурах 2413-2592 К образец был окислен при температуре 1473 К до постоянной массы для определения изменения стехиометрии после испарения. Было найдено, что соотношение О к Gd в образце оксида гадолиния после испарения при указанных температурах составило 1.49. В предположении о том, что Gd_2O_3 испаряется с полной диссоциацией на монооксид и кислород по уравнению (1), в работе [45] эффузионным методом Кнудсена с использованием уравнения Герца-Кнудсена были получены температурные зависимости парциальных давлений атомарного кислорода О над Gd_2O_3 для двух эффузионных камер с разными диаметрами эффузионного отверстия (0.90 мм и 1.71 мм) в интервалах температур 2413-2592 К и 2353-2572 К соответственно. Указанные температурные зависимости приведены в уравнениях (3) и (4):

$$\lg p(O, атм) = -\frac{(31774 \pm 1219)}{T} + (6.813 \pm 0.486), \quad (3)$$

$$\lg p(O, атм) = -\frac{(31977 \pm 396)}{T} + (6.83 \pm 0.16), \quad (4)$$

Согласно приведённым в работе [45] величинам парциальных давлений GdO над Gd₂O₃, полученным при испарении Gd₂O₃ в двух эффузионных камерах с диаметрами эффузионных отверстий 0.90 мм и 1.71 мм, можно вывести следующие два уравнения температурных зависимостей парциальных давлений GdO над Gd₂O₃ в интервале температур соответственно 2413-2592 К и 2353-2572 К:

$$\lg p(\text{GdO}, \text{атм}) = -\frac{(31800 \pm 1200)}{T} + (7.64 \pm 0.48), \quad (5)$$

$$\lg p(\text{GdO}, \text{атм}) = -\frac{(31950 \pm 380)}{T} + (7.64 \pm 0.16). \quad (6)$$

В работе [45] также приведены энтальпия испарения Gd₂O₃ и энергия диссоциации GdO, рассчитанные при 0 К.

В работе [11] было показано, что испарение Gd₂O₃ протекает с диссоциацией до газообразного GdO и O. Уравнение температурной зависимости парциальных давлений GdO над индивидуальным Gd₂O₃ было получено в температурном диапазоне 2114-2330 К масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена:

$$\lg p(\text{GdO}, \text{Па}) = -\frac{(31285 \pm 1556)}{T} + (12.90 \pm 0.71). \quad (7)$$

На рис. 5 представлены зависимости парциальных давлений молекулярной формы пара GdO над индивидуальным Gd₂O₃ согласно результатам работ [11, 44, 45].

Таким образом, ранее в литературе показано [11, 43-45], что над Gd₂O₃ в широком интервале температур 2114-2592 К основными молекулярными формами пара являются GdO и O, испарение Gd₂O₃ в виде формы пара Gd пренебрежимо мало [43]. Найдено [45], что Gd₂O₃ испаряется инконгруэнтно с потерей кислорода, однако конгруэнтно испаряющийся состав близок к Gd₂O₃ и учёт инконгруэнтности испарения не влияет на величины парциальных давлений GdO и термодинамических свойств в пределах погрешности экспериментов [45]. В работе [45] авторы предположили, что различия в значениях парциальных давлений GdO над индивидуальным Gd₂O₃ могут объясняться систематической ошибкой измерения температуры и что калибровка прибора по стандартному веществу, процессы испарения которого надёжно изучены в литературе, могла бы привести к уменьшению ошибки измерения температуры и несоответствия данных о

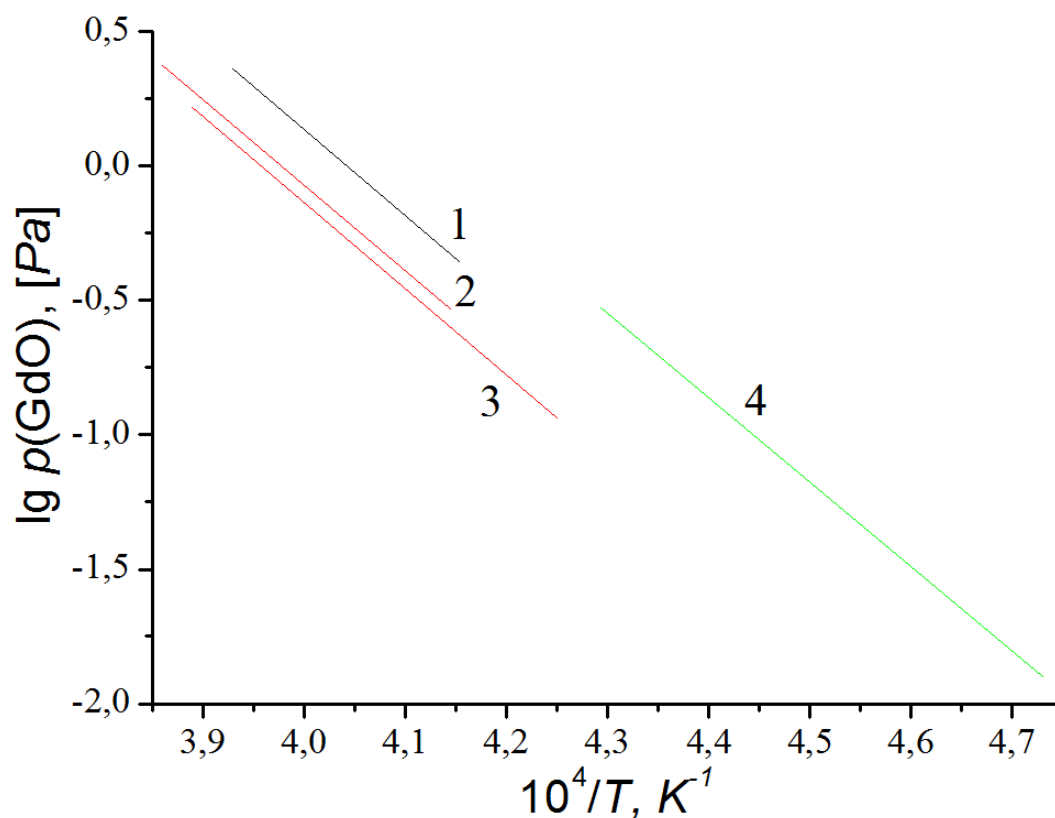


Рисунок 5. Температурные зависимости парциальных давлений GdO над индивидуальным Gd_2O_3 : 1 – в интервале температур 2408-2546 К по уравнению (2) [44]; 2 – в интервале температур 2413-2592 К по уравнению (5) [45]; 3 – в интервале температур 2353-2572 К по уравнению (6) [45]; 4 – в интервале температур 2114-2330 К по уравнению (7) [11].

парциальных давлений GdO, полученных в различных работах. Следует отметить, что в работе [11] проводилась калибровка масс-спектрометра при измерении парциальных давлений молекулярных форм пара над фторидом кальция и последующем сравнении со справочными данными, надёжно определёнными ранее в литературе.

1.3.2 Оксид иттрия(III)

Изучение процессов испарения индивидуального Y_2O_3 выполнено ранее в нескольких работах [13, 44, 46-51].

В работе [44] был изучен состав пара над Y_2O_3 в температурном интервале 2492-2697 К тем же методом, что и при исследовании испарения Gd_2O_3 . Были отмечены потери материала вольфрамовой камеры после окончания испарения образца, составившие 0.11 моль вольфрама на 1.00 моль Y_2O_3 с поправкой на собственное испарение материала камеры. В паре над Y_2O_3 были найдены молекулярные формы YO, Y и O. Соотношение парциальных давлений YO и Y мало менялось в изученном температурном интервале и было больше 200. В работе предложено следующее уравнение испарения Y_2O_3 :

$$[Y_2O_3] = x(YO) + (2-x)(Y) + (3-x)(O), \quad (8)$$

в котором с учётом преобладания в паре над Y_2O_3 оксида иттрия(II) YO x близок к 2.

В работе [44] приведены скорости эффузии Y_2O_3 из вольфрамовой эффузионной камеры при температурах 2492-2697 К. На основе этих данных можно получить уравнение температурной зависимости парциальных давлений YO над Y_2O_3 в предположении об испарении Y_2O_3 по уравнению (8) с x , равным 2:

$$\lg p(YO, Pa) = -\frac{(31000 \pm 2000)}{T} + (12.0 \pm 0.8). \quad (9)$$

Полученные в работе [44] данные позволили определить энтальпии диссоциации и образования газообразного YO, рассчитанные при температуре 0 К.

В работе [46] было проведено исследование состава пара над оксидом иттрия масс-спектрометрическим эффузионным методом с использованием вольфрамовой эффузионной камеры при температурах 2490-2720 К. В паре над Y_2O_3 были обнаружены молекулярные формы YO, O и небольшое количество Y. Отношение количества монооксида к металлу составило не менее 65, следовательно, x из уравнения (8) равнялся 1.97. Было показано, что конгруэнтно испаряющийся состав оксида иттрия соответствует формуле $Y_2O_{2.996}$. На основе полученных скоростей эффузии была найдена температурная зависимость энергии Гиббса образования газообразного монооксида иттрия. С использованием данных о парциальных давлениях YO над Y_2O_3 , приведённых в работе [46], можно получить уравнение температурной зависимости парциальных давлений YO в температурном интервале 2509-2720 К:

$$\lg p(YO, Pa) = -\frac{(32400 \pm 1400)}{T} + (12.2 \pm 0.5). \quad (10)$$

Авторы работы [46] продолжили изучение процессов испарения Y_2O_3 методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием вольфрамовых эффузионных камер в интервале температур 2220-2650 К в исследовании [47]. Была получена следующая зависимость парциального давления YO в паре над Y_2O_3 :

$$\lg p(YO, Pa) = -\frac{(34570 \pm 160)}{T} + (13.147 \pm 0.068). \quad (11)$$

Интенсивности ионных токов Y^+ составляли около 2 % от интенсивностей YO^+ и не учитывались при определении характеристик процессов испарения и термодинамических свойств Y_2O_3 . Были определены энтальпия образования и энергия диссоциации YO при 0 К, а также парциальная молярная энтальпия испарения YO из Y_2O_3 [47].

В работе [48] испарение Y_2O_3 было исследовано масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена с использованием вольфрамовых камер. При температуре 2456 К отношение парциальных давлений молекулярных форм пара YO и Y составило 26, следовательно, x из уравнения (1) равнялся 1.93. На основании данных, полученных на начальном этапе нагревания Y_2O_3 , авторы сделали вывод об инконгруэнтном характере начала испарения Y_2O_3 , а конгруэнтно испаряющийся состав оксида соответствовал формуле $Y_2O_{2.915 \pm 0.15}$ [49].

В работе [50] процессы испарения Y_2O_3 изучены в диапазоне 2550-2800 К методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием вольфрамовых эффузионных камер, внутренняя поверхность которых покрыта иридием. В масс-спектре пара над Y_2O_3 идентифицированы ионы YO^+ и Y^+ . Показано, что пар над Y_2O_3 состоит в основном из молекулярных форм YO и O , а количество Y незначительно, так как парциальное давление Y примерно в 120 раз меньше, чем парциальное давление YO при температуре 2600 К. Были получены парциальные давления молекулярных форм YO и O при температуре 2630 К, а также энтальпии сублимации YO из Y_2O_3 при температурах эксперимента и 298 К. В работе [50] было отмечено, что исследование процессов испарения и термодинамических свойств оксидов при высоких температурах корректно проводить в нейтральных условиях испарения, а не в вольфрамовой камере, материал которой взаимодействует с оксидами при высоких температурах. Авторы [50] объяснили расхождения конгруэнтно испаряющихся составов оксида иттрия, определённых в работах [46] и

[49], более сильным взаимодействием Y_2O_3 с вольфрамом в работе [49], что выразилось в увеличении концентрации вольфрама в Y_2O_3 после эксперимента. Рекомендовано в работе [50] конгруэнтно испаряющийся состав оксида иттрия представлять в виде Y_2O_{3-x} , где $x < 0.004$.

Исследование [13] также было посвящено изучению процессов испарения индивидуального Y_2O_3 масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Испарение проводили из вольфрамовой эффузионной камеры. Было найдено, что при температурах 2123-2267 К основные молекулярные формы пара над индивидуальным Y_2O_3 – это YO и O. Были определены скорости испарения Y_2O_3 при температурах 2123, 2223 и 2500 К. Уравнение температурной зависимости парциальных давлений молекулярной формы пара YO над индивидуальным Y_2O_3 было выведено для температурного интервала 2123-2267 К:

$$\lg p(YO, Pa) = -\frac{(43040 \pm 3150)}{T} + (16.7 \pm 1.4). \quad (12)$$

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена была также найдена температурная зависимость парциальных давлений молекулярной формы пара YO над индивидуальным Y_2O_3 в интервале более высоких температур 2691-2940 К [51]:

$$\lg p(YO, Pa) = -\frac{(34676 \pm 1295)}{T} + (12.33 \pm 0.46). \quad (13)$$

На рис. 6 приведены зависимости парциальных давлений молекулярной формы пара YO над индивидуальным Y_2O_3 согласно уравнениям (9)-(13).

Результаты работ [13, 44, 46-51] по изучению процессов испарения Y_2O_3 удовлетворительно согласуются между собой. Испарение Y_2O_3 , исследованное при температурах 2123-2940 К, протекает преимущественно с диссоциацией до газообразных YO и O. Количество форм пара Y над Y_2O_3 , по данным указанных работ, пренебрежимо мало; в работах [13, 47, 51] парциальное давление Y над Y_2O_3 было ниже предела чувствительности масс-спектрометра. Следует отметить, что только в работе [13] температурная зависимость парциальных давлений YO корректно определена над одной полиморфной модификацией Y_2O_3 . При получении

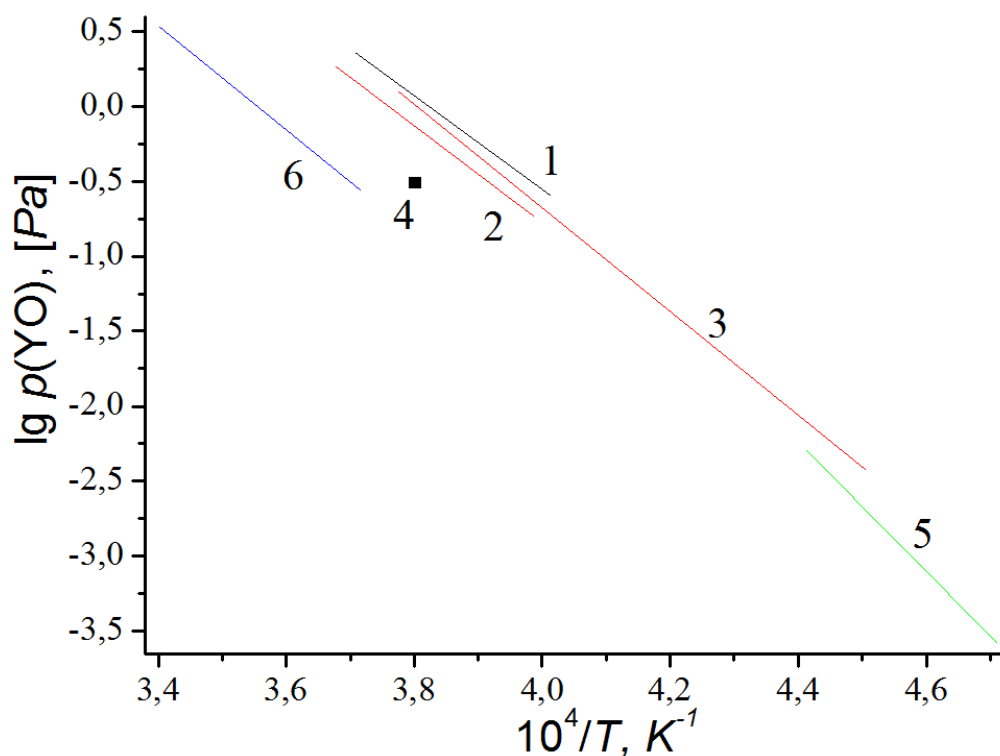


Рисунок 6. Температурные зависимости парциальных давлений YO над индивидуальным Y_2O_3 : 1 – в интервале температур 2492-2697 К по уравнению (9) [44]; 2 – в интервале температур 2509-2720 К по уравнению (10) [46]; 3 – в интервале температур 2220-2650 К по уравнению (11) [47]; 4 – при температуре 2630 К [50]; 5 – в интервале температур 2123-2267 К по уравнению (12) [13]; 6 – в интервале температур 2691-2940 К по уравнению (13) [51].

температурных зависимостей парциальных давлений YO над Y_2O_3 в работах [44, 46, 47] использовались парциальные давления YO как над кубической, так и над гексагональной модификацией оксида иттрия, а в работе [51] над гексагональной модификацией и расплавом.

1.3.3 Оксид гафния(IV)

Испарение индивидуального HfO_2 было изучено методом высокотемпературной масс-спектрометрии в ряде исследований [50-53].

В работе [52] испарение HfO_2 проводилось из вольфрамовых и иридиевых эффузионных камер. Состав пара над образцом был идентифицирован масс-

спектрометрическим методом на времяпролётном масс-спектрометре. Парциальные давления молекулярных форм пара над HfO_2 были определены классическим эффузионным методом, совмещённым с радиохимическим анализом количества эффундировавшего из камеры вещества, для чего при испарении использовался оксид гафния с радиоактивным изотопом Hf^{181} . Одно значение парциального давления HfO над HfO_2 было получено методом сравнения ионных токов [54] с использованием материала иридиевой камеры в качестве внутреннего стандарта давления.

В масс-спектре пара над HfO_2 были идентифицированы ионы HfO^+ и Hf^+ в соотношении 4:1 при температурах 2246-2600 К и энергии ионизации 50 эВ [52]. Определение молекулярных предшественников указанных ионов не проводилось, однако была отмечена одинаковая зависимость ионных токов HfO^+ и Hf^+ от температуры (в широком температурном интервале отношение интенсивностей ионных токов HfO^+ и Hf^+ сохранялось равным 4:1), что свидетельствовало об одном молекулярном предшественнике для HfO^+ и Hf^+ . Была предложена следующая схема испарения индивидуального HfO_2 :



где x отражает инконгруэнтность испарения HfO_2 . По результатам увеличения массы образца в результате его окисления после испарения было найдено [52], что значение x не превышает 0.01, поэтому при проведении термодинамических расчётов разницей между конгруэнтно испаряющимся образцом и стехиометрической формулой можно пренебречь при испарении как из иридиевых, так и из вольфрамовых камер [52].

В работе [52] были получены энтальпия реакции (14) при 298 К, энтальпия диссоциации HfO при 0 К и 298 К, а также приведены парциальные давления HfO над HfO_2 при испарении в иридиевой камере в интервале температур 2246-2600 К, с использованием которых можно получить следующую температурную зависимость парциальных давлений HfO над HfO_2 :

$$\lg p(\text{HfO}, \text{Па}) = -\frac{(35000 \pm 3000)}{T} + (12.2 \pm 1.2). \quad (15)$$

В работе [50] процессы испарения HfO_2 изучены в диапазоне 2650-2950 К методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием вольфрамовых эффузионных камер, внутренняя поверхность которых покрыта иридием. Установлено, что основными молекулярными формами пара над HfO_2 являются HfO ,

О и HfO_2 . Показано, что парциальное давление молекулярной формы пара HfO_2 при температуре 2685 К примерно в 200 раз меньше, чем парциальное давление HfO . Получены энтальпии сублимации молекулярных форм пара HfO и HfO_2 из HfO_2 при температурах 2700 К и 298 К.

Испарение HfO_2 в интервале температур 2380-2440 К было изучено в работе [53]. Изучение проводилось методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием вольфрамовых эффузионных камер. В масс-спектре пара над HfO_2 были идентифицированы ионы HfO^+ и Hf^+ , причём при энергии ионизации, меньшей 20 эВ, ионы Hf^+ не наблюдались. Парциальные давления HfO над HfO_2 были найдены по методу сравнения ионных токов с использованием серебра в качестве стандарта давления. Ион HfO_2^+ был идентифицирован при испарении HfO_2 с открытой поверхности вольфрамовой ленты при температурах выше 2700 К. Оценка парциальных давлений молекулярной формы пара HfO_2 над HfO_2 позволила оценить состав пара над HfO_2 при температуре 2300 К: 76.2 % HfO , 23.7 % О и 0.1 % HfO_2 . Был сделан вывод, что HfO_2 испаряется с преимущественной диссоциацией до газообразного оксида гафния(II) и атомарного кислорода [49, 53]. Была определена энтальпия сублимации HfO_2 при 0 К, энтальпия диссоциации и стандартная энтальпия образования HfO при 0 К [49]. На основе приведённых значений парциальных давлений HfO над HfO_2 в [49, 53] можно получить температурную зависимость парциальных давлений HfO над HfO_2 в интервале температур 2300-2450 К:

$$\lg p(\text{HfO}, \text{Па}) = -\frac{(40000 \pm 4000)}{T} + (14.8 \pm 1.7). \quad (16)$$

В исследовании [51] масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена была найдена температурная зависимость парциальных давлений молекулярной формы пара HfO над индивидуальным HfO_2 в интервале температур 2718-3040 К:

$$\lg p(\text{HfO}, \text{Па}) = -\frac{(20338 \pm 920)}{T} + (6.47 \pm 0.37). \quad (17)$$

На рис. 7 приведены зависимости парциальных давлений молекулярной формы пара HfO над индивидуальным HfO_2 согласно уравнениям (15)-(17).

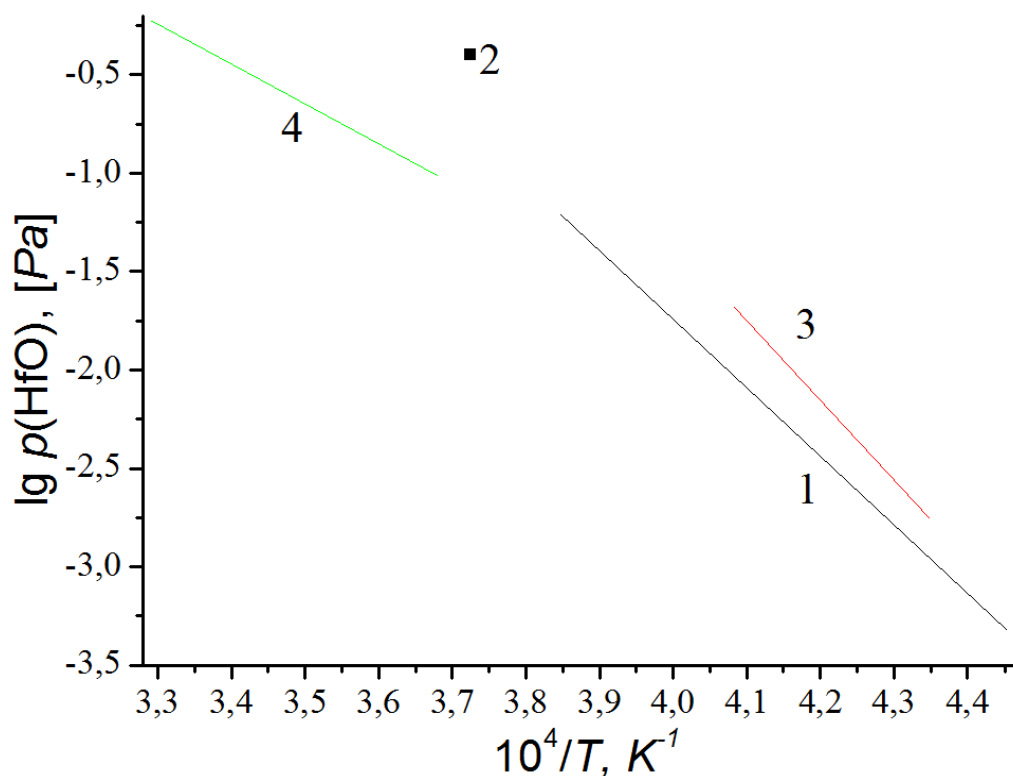


Рисунок 7. Температурные зависимости парциальных давлений HfO над индивидуальным HfO₂: 1 – в интервале температур 2246-2600 К по уравнению (15) [52]; 2 – при температуре 2685 [50]; 3 – в интервале температур 2381-2439 К по уравнению (16) [53]; 4 – в интервале температур 2718-3040 К по уравнению (17) [51].

Данные о составе пара над HfO₂, полученные в работах [50-53], удовлетворительно согласуются между собой. Показано, что основными молекулярными формами пара над HfO₂ в широком температурном интервале 2246-3040 К являются HfO и O. Однако расхождения наблюдаются в количественном определении парциальных давлений HfO над HfO₂ в работах [50-53]. Следует отметить, что большая часть значений парциальных давлений HfO над HfO₂, использованных для вывода уравнения (16), получена в работе [53] в очень узком температурном интервале 2381-2439 К, а в остальном температурном интервале 2300-2450 найдены только три соответствующих значения; при этом величины парциальных давлений HfO демонстрируют значительный разброс от аппроксимирующей кривой, что выражается в больших погрешностях коэффициентов уравнения (16). Эти факторы могут объяснять отличия углов наклона кривых, представленных на рис. (7) согласно уравнениям (15) и (16). Следовательно,

при определении парциальных давлений HfO над HfO_2 при температурах до 2600 К следует отдавать предпочтение температурной зависимости, полученной по данным работы [52] (уравнение (15)). Различные углы наклона температурных зависимостей парциальных давлений HfO над HfO_2 , найденных в работах [51, 52], могут объясняться тем, что в работе [51] парциальные давления HfO были определены над двумя модификациями HfO_2 , то есть температурный диапазон уравнения (17) включает температуру фазового перехода тетрагональный-кубический HfO_2 .

1.4 Испарение и термодинамические свойства бинарных систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$

Процессы испарения и термодинамические свойства системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ были исследованы в работах [12, 13, 55]. В работе [12] было показано, что основными молекулярными формами пара над образцами системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2843 К являются HfO , YO и O , что совпадает с составом пара над индивидуальными оксидами Y_2O_3 и HfO_2 . Методом высокотемпературной масс-спектрометрии были определены активности HfO_2 в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при указанной температуре. Активности второго компонента Y_2O_3 были рассчитаны по уравнению Гиббса-Дюгема в предположении о существовании непрерывного ряда твёрдых растворов в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2843 К. Несмотря на то, что это предположение соответствует известной фазовой диаграмме системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [40] только при 0-45 мол. % Y_2O_3 , авторы [12] отметили, что активности Y_2O_3 , полученные по уравнению Гиббса-Дюгема, в пределах погрешности эксперимента удовлетворительно соответствовали соответствующим величинам, определённым на основе экспериментальных данных. С использованием активностей компонентов были получены энергии Гиббса смешения и избыточные энергии Гиббса во всём концентрационном диапазоне системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2843 К, свидетельствовавшие об отрицательных отклонениях от идеального поведения в рассматриваемой системе. Было показано [12], что термодинамические свойства системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2843 К могут описываться в рамках модели регулярных растворов.

В работе [55] изучены процессы испарения образцов системы $Y_2O_3-HfO_2$ при температуре 2735 К. В паре были идентифицированы молекулярные формы YO , HfO , HfO_2 и O . Отметив недостатки определения парциальных давлений атомарного кислорода в [12], авторы [55] особое внимание уделили корректному получению парциальных давлений молекулярных форм пара над образцами системы $Y_2O_3-HfO_2$. Парциальные давления YO , HfO и HfO_2 над образцами рассматриваемой системы были найдены методом полного изотермического испарения [54], а парциальные давления атомарного кислорода по уравнениям, выведенным в [55]. Были получены концентрационные зависимости парциальных давлений всех молекулярных форм пара во всём диапазоне концентраций системы $Y_2O_3-HfO_2$ при температуре 2735 К, а также построена фазовая диаграмма системы $Y_2O_3-HfO_2$ в координатах давление-состав при указанной температуре для общего и парциальных давлений молекулярных форм пара.

В работе [13] над одним образцом системы $Y_2O_3-HfO_2$ состава $89.4Y_2O_3-10.6HfO_2$ были идентифицированы молекулярные формы пара YO и O и получены температурные зависимости их парциальных давлений в температурном интервале 2109-2267 К, а также скорости испарения образца $89.4Y_2O_3-10.6HfO_2$ при трёх температурах: 2123 К, 2223 К и 2500 К. Отмечено [13], что состав газовой фазы над изученным образцом соответствовал составу пара над индивидуальными оксидами Y_2O_3 и HfO_2 .

Изучению испарения и термодинамики системы $Gd_2O_3-HfO_2$ посвящена работа [11]. В паре над образцом гафната гадолиния $Gd_2Hf_2O_7$ были идентифицированы молекулярные формы GdO и O при температурах 2154-2400 К и GdO , HfO и O при температуре 2600 К. Была получена температурная зависимость парциальных давлений GdO над $Gd_2Hf_2O_7$ в интервале 2154-2392 К. Термодинамические свойства системы $Gd_2O_3-HfO_2$ были найдены методом полного изотермического испарения [54] в диапазоне концентраций 66.7-100.0 мол. % HfO_2 при температуре 2610 К. Активности Gd_2O_3 были получены на основе экспериментальных данных методом дифференциальной масс-спектрометрии [54], а активности HfO_2 рассчитаны по уравнению Гиббса-Дюгема в предположении о существовании твёрдого раствора в диапазоне концентраций 66.7-100.0 мол. % HfO_2 . Активности компонентов были

использованы для определения избыточных энергий Гиббса и энергий Гиббса смешения в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, свидетельствовавших об отрицательных отклонениях от идеального поведения при температуре 2610 К [11].

Информации о термодинамических свойствах системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ не удалось найти в более ранней литературе, однако в работе [13] были изучены процессы испарения одного образца в рассматриваемой системе со следующим содержанием оксидов: 6.5 мол. % Gd_2O_3 и 93.5 мол. % Y_2O_3 . При температурах 2102-2261 К над указанным образцом были идентифицированы молекулярные формы пара YO , GdO и O и определены температурные зависимости их парциальных давлений. Были также найдены скорости испарения образца $6.5\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-}93.5\text{Y}_2\text{O}_3$ при температурах 2123 К, 2223 К и 2500 К [13].

Таким образом, анализ литературы, приведённый в настоящем разделе, показал, что процессы испарения и термодинамические свойства индивидуальных оксидов Gd_2O_3 , Y_2O_3 и HfO_2 , а также бинарных систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ достаточно подробно изучены ранее в литературе. Однако в более ранних работах не удалось найти данных о процессах испарения и термодинамических свойствах в широком концентрационном диапазоне систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$. Для того чтобы восполнить этот пробел в информации о высокотемпературном поведении системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, были поставлены следующие задачи:

- идентификация молекулярных форм пара над образцами керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$;
- определение парциальных давлений идентифицированных молекулярных форм пара и скоростей испарения образцов системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при высоких температурах;
- определение термодинамических свойств компонентов системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, таких как активности компонентов, методом высокотемпературной масс-спектрометрии;
- получение избыточных энергий Гиббса и энергий Гиббса смешения в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при высоких температурах.

2 Экспериментальная часть

2.1 Масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена

Масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена или метод высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС) является уникальным экспериментальным подходом, объединяющим классический эффузионный метод определения общего давления пара над исследуемой системой и масс-спектрометрический анализ состава пара. Взаимодополняющее сочетание возможностей двух указанных методов позволяет не только идентифицировать молекулярные формы пара и определять их парциальные давления, но и получать термодинамические свойства компонентов в конденсированной фазе и молекулярных форм пара [56].

Важнейшим недостатком классического эффузионного метода Кнудсена, используемого для определения общего давления пара, находящегося в равновесии с конденсированной фазой, является невозможность идентификации состава пара и, следовательно, определения парциальных давлений различных молекулярных форм пара над конденсированной фазой. В классическом эффузионном методе состав пара постулируется заранее и предполагается, что пар состоит из простых по составу и строению молекулярных форм. Как показано в [56], это не всегда соответствует действительности, что привело к необходимости дополнения классического эффузионного метода Кнудсена методом анализа состава пара. В пятидесятых годах двадцатого века было предложено объединить эффузионный метод и масс-спектрометрический анализ состава газовой фазы, что стало отправной точкой для развития метода ВТМС [56].

Простейшая схема масс-спектрометра состоит из четырёх узлов: система ввода пробы, ионный источник, масс-анализатор и детектор [54, 56, 57]. В методе ВТМС в качестве системы ввода пробы используют эффузионную камеру Кнудсена, задача которой – создание молекулярного пучка для последующей ионизации молекулярных форм пара в ионном источнике [57]. Эффузионная камера Кнудсена – это закрытый

цилиндр с отверстием в крышке, через которое пар покидает камеру и направляется в ионный источник.

В методе Кнудсена существуют несколько требований к геометрическим параметрам эффузионной камеры. Во-первых, для того чтобы в камере установилось равновесие между конденсированной фазой и паром над ней, необходимо, чтобы покидающий камеру поток молекул был пренебрежимо мал, то есть вероятность столкновения молекул со стенками камеры должна быть значительно больше, чем вероятность прохождения молекул через эффузионное отверстие. Выполнение этого условия обеспечивается за счёт малой площади эффузионного отверстия. Найдено [54, 56, 57], что давление пара в камере Кнудсена близко к равновесному значению при отношении площади испарения к площади эффузионного отверстия не менее 100:1.

Во-вторых, для сохранения равенства состава пара, покидающего камеру Кнудсена и находящегося в камере в равновесии с конденсированной фазой, необходимо обеспечение условий молекулярного истечения из эффузионной камеры. Указанные условия включают требования к диаметру и толщине эффузионного отверстия. Диаметр эффузионного отверстия должен быть как минимум на порядок меньше средней длины свободного пробега молекул в камере, иначе большая часть молекул будет возвращаться в камеру из-за межмолекулярных столкновений при прохождении эффузионного отверстия. Это требование ограничивает максимальную величину общего давления пара в камере Кнудсена в связи с тем, что рост общего давления пара приводит к уменьшению средней длины свободного пробега молекул. Если диаметр отверстия камеры составляет 0.5 мм, то максимальное давление в камере, для которого выполняются условия молекулярного истечения, будет 10 Па [54, 56]. Обратный поток молекул при прохождении ими эффузионного отверстия возможен также за счёт столкновения со стенками отверстия, поэтому толщина эффузионного отверстия должна быть минимальной, в идеальном случае бесконечно малой. Для учёта конечного размера толщины отверстия вводят эффективную площадь эффузионного отверстия, для чего используют поправку к действительной площади отверстия, получившую название коэффициент Клаузинга [54, 57].

Вторым важным элементом схемы масс-спектрометра является ионный источник, включающий область ионизации. В методе ВТМС наиболее часто для ионизации молекулярных форм пара используется метод электронной ионизации, в котором происходит столкновение молекулярного и электронного пучков [54, 56, 57]. В результате электронной ионизации молекулярных форм пара могут образовываться как молекулярные ионы, имеющие ту же химическую формулу, что и молекулярные формы пара до ионизации, так и осколочные ионы, имеющие химическую формулу, отличную от формулы молекулярных форм пара. Как следует из вышесказанного, осколочные ионы образуются вследствие разрыва химических связей молекулы при её взаимодействии с высокоэнергетическими ионизирующими электронами. Этот процесс называется диссоциативной ионизацией в отличие от прямой ионизации, при которой образуются молекулярные ионы [54, 56].

Для определения качественного состава молекулярного пучка, выходящего из камеры Кнудсена, необходимо установить, из каких молекулярных форм (так называемых молекулярных предшественников) образовались ионы, что предполагает выявление молекулярных и осколочных ионов. Наиболее распространённый метод установления молекулярных предшественников ионов – это измерение энергии появления ионов и сравнение полученных значений энергии появления с энергиями ионизации соответствующих молекулярных форм пара. Если энергия появления ионов типа i выше, чем энергия ионизации соответствующих молекул i , то ионы i являются продуктами диссоциативной ионизации. Если энергии появления ионов типа i и ионизации молекул типа i совпадают в пределах погрешности определения энергии появления, то ионы типа i являются продуктами прямой ионизации. Однако при энергиях ионизирующих электронов, более высоких, чем энергия появления молекулярных ионов типа i , может происходить процесс диссоциативной ионизации других молекулярных форм пара (не типа i) с образованием ионов типа i , которые уже будут осколочными. В этом случае на кривой эффективности ионизации (зависимости интенсивности ионного тока типа i от энергии ионизирующих электронов) будет наблюдаться изменение угла наклона при энергии ионизирующих электронов, которая соответствует диссоциативной ионизации молекул. Следовательно, при энергиях ионизирующих электронов до перелома на кривой

эффективности ионизации ионы типа i образуются только при прямой ионизации молекулярных форм пара, а при энергиях ионизирующих электронов после перелома на кривой эффективности ионизации ионы типа i представляют собой смесь молекулярных и осколочных ионов. Таким образом, для определения молекулярных предшественников ионов необходимо измерение энергии появления ионов и получение для каждого иона кривой эффективности ионизации [54, 56, 57]. Другим способом установления осколочной природы ионов является определение температурных зависимостей интенсивностей ионных токов. Если ионные токи ионов двух типов имеют одинаковый характер изменения интенсивностей при изменении температуры, то есть одинаковый угловой коэффициент зависимости натуральных логарифмов произведения интенсивностей ионных токов на температуру от обратной температуры, то эти ионы образовались из одного молекулярного предшественника и, следовательно, как минимум один из рассматриваемых типов ионов является осколочным [54].

Из области ионизации ионы выводятся под действием вытягивающего и ускоряющего напряжения и направляются в следующий узел схемы масс-спектрометра – масс-анализатор. Масс-анализатор разделяет поступившие ионы по величине отношения массы иона к его зарядовому числу. Масс-анализаторы делятся на статические, в которых используется постоянное электрическое или магнитное поле, и динамические, в которых используются переменные поля. В методе ВТМС наибольшее распространение нашли статические магнитные масс-анализаторы [54, 56, 57], которые в наибольшей степени подходят для количественного определения состава пара, хотя уступают многим другим разновидностям анализаторов по диапазону массовых чисел и разрешающей способности.

Далее при изменении напряжённости магнитного поля ионы с заданным отношением массы к заряду регистрируются детектором. Измеряемым параметром являются интенсивности ионного тока, возникающего при ионизации заданной молекулярной формы пара, ионов с различной величиной отношения массы к заряду. Зависимость интенсивностей ионных токов от величины отношения массы к заряду представляет собой масс-спектр пара, находящегося в равновесии с конденсированной фазой в эффузионной камере.

Существуют два основных подхода при определении парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом в эффузионной камере [54, 58]. Один из них – метод полного изотермического испарения, предполагающий использование модификации уравнения Герца-Кнудсена (18):

$$p_i = \frac{q_i}{stL} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_i}}, \quad (18)$$

где p_i – парциальное давление молекулярной формы пара i в эффузионной камере, q_i – масса вещества, испарившегося в виде формы пара i , t – время испарения, s – площадь эффузионного отверстия, L – коэффициент Клаузинга, M_i – молярная масса формы пара i , T – абсолютная температура.

В классическом эффузионном методе идентификация пара не проводится, поэтому по уравнению (18) определяют только общее давление пара в камере Кнудсена. Для этого фиксируют время t , за которое испарилась известная масса вещества q . Массу q определяют взвешиванием камеры Кнудсена до и после испарения, либо размещают камеру Кнудсена на весах и регистрируют изменение массы в процессе испарения. Молярную массу молекулярной формы пара, в виде которой испаряется вещество, предполагают или постулируют.

Использование уравнения (18) для определения парциальных давлений молекулярных форм пара в методе ВТМС было предложено Сидоровым с сотр. [59, 60]. Преимущество предложенного подхода заключается в экспериментальном определении величин молярных масс молекулярных форм пара, в виде которых испаряется вещество. Однако для определения парциальных давлений указанных форм пара необходимо найти массы q_i вещества, соответствующие его испарению в виде той или иной формы пара, тогда как прямое измерение возможно только для общей массы вещества, испарившегося в виде всех молекулярных форм пара. Сидоров с сотр. [59, 60] показал, что массу вещества, испарившегося в виде молекулярной формы пара i , можно определить, если получить зависимость интенсивностей ионных токов всех ионов в масс-спектре пара над образцом в эффузионной камере от времени полного испарения [54, 58]. Площадь под кривой временной зависимости интенсивности ионного тока, полученного при ионизации молекулярной формы пара i , пропорциональная массе вещества, испарившегося в виде

молекулярной формы пара i . Метод полного изотермического испарения нашёл применение и для изучения термодинамических свойств многокомпонентных систем, позволяя определять не только парциальные давления молекулярных форм пара над образцом в эффузионной камере, но и изменение абсолютного и относительного содержания компонентов в конденсированной фазе при испарении образца многокомпонентной системы [54, 58].

Второй подход для определения парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом в эффузионной камере – это метод сравнения ионных токов. Как известно [54, 58], значение парциального давления молекулярной формы пара i внутри камеры Кнудсена прямо пропорционально произведению интенсивности ионного тока, полученного при ионизации молекулярной формы пара i , и абсолютной температуры:

$$p_i = \frac{b}{\sigma_i} I_i T, \quad (19)$$

где b – коэффициент чувствительности масс-спектрометра, σ_i – сечение ионизации молекулярной формы пара i , I_i – интенсивность ионного тока, полученного при ионизации молекулярной формы пара i .

В связи с тем, что коэффициент чувствительности масс-спектрометра b – это непостоянная величина, изменяющаяся в каждом новом эксперименте, при определении парциальных давлений молекулярной формы пара i коэффициент чувствительности необходимо исключить из уравнения (19). Для этого в методе сравнения ионных токов в одном эксперименте измеряются интенсивности ионных токов в масс-спектрах пара над двумя веществами, процессы испарения одного из которых надёжно изучены. Из-за того, что измерения проводятся в одном эксперименте, коэффициент чувствительности масс-спектрометра остаётся постоянным, поэтому его можно исключить при определении парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом, процессы испарения которого изучаются в данном эксперименте, что приводит к уравнению (20):

$$p_i = \frac{I_i T_i \sigma_s \gamma_s p_s}{I_s T_s \sigma_i \gamma_i}, \quad (20)$$

где индексы i и s обозначают величины, относящиеся к изучаемому образцу и стандарту, γ_s , γ_i – параметры, обусловленные измерением ионных токов вторичным электронным умножителем и называемые коэффициентами чувствительности вторичного электронного умножителя.

Сечения ионизации атомов σ_i были надёжно рассчитаны для большинства химических элементов [58]. Зависимости сечений ионизации атомов от энергии ионизирующих электронов приведены в докладе [61] и рекомендованы Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) к использованию. Молекулярные сечения ионизации неизвестны для подавляющего числа молекул, поэтому молекулярные сечения ионизации определяют как сумму сечений ионизации атомов согласно правилу аддитивности [58]. Принято, что коэффициенты чувствительности вторичного электронного умножителя γ_i обратно пропорциональны квадратному корню из молекулярной массы ионов [54].

Для определения термодинамических свойств изучаемой системы в настоящей работе использован метод дифференциальной масс-спектрометрии [54, 58]. В этом методе одновременно проводят испарение образца системы заданного состава и одного из компонентов системы в индивидуальном состоянии, помещённых в отдельные ячейки эффузионной камеры Кнудсена. Зарегистрированные масс-спектры пара над образцом системы и индивидуальным компонентом позволяют получить величины парциальных давлений молекулярных форм пара над ними согласно уравнению (19). Сопоставление парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом системы заданного состава (p_i) и над индивидуальным компонентом системы (p_i^o), полученных в изотермических условиях, даёт возможность определить активность компонента (a_i) в исследуемой системе:

$$a_i = \left(\frac{p_i}{p_i^o} \right)_T. \quad (21)$$

Если испарение компонента происходит с диссоциацией, то активность этого компонента определяют следующим образом. Пусть компонент, имеющий формулу A_2O_3 , испаряется как в составе изучаемой системы, так и в индивидуальном состоянии согласно уравнению (22):



Тогда константы равновесия процесса испарения A_2O_3 в индивидуальном состоянии и в изучаемой системе запишутся соответственно как уравнения (23) и (24):

$$K_p = (p_{AO}^o)^2 p_O^o, \quad (23)$$

$$K_p = \frac{p_{AO}^2 p_O}{a_{A_2O_3}}. \quad (24)$$

С учётом того, что константа равновесия зависит только от температуры, можно приравнять уравнения (23) и (24). После решения получившегося выражения относительно активности компонента в изучаемой системе получается уравнение (25), которое отражает связь между активностью компонента в системе, парциальными давлениями молекулярных форм пара над образцом системы и парциальными давлениями молекулярных форм пара над индивидуальным компонентом:

$$a_{A_2O_3} = \frac{p_{AO}^2 p_O}{(p_{AO}^o)^2 p_O^o}. \quad (25)$$

В связи с трудностью экспериментального определения парциальных давлений кислорода их обычно связывают с парциальными давлениями других молекулярных форм пара над образцом в камере Кнудсена. С использованием уравнения Герца-Кнудсена, модифицированного Цайфертом [62], было показано, что для рассматриваемого примера парциальные давления кислорода выражаются через парциальные давления молекулярной формы пара АО согласно уравнению (26):

$$p_O = \frac{1}{2} p_{AO} \sqrt{\frac{M_O}{M_{AO}}}. \quad (26)$$

С учётом уравнения (26) и прямой пропорциональности парциальных давлений молекулярных форм пара и ионных токов, полученных при ионизации молекулярных форм пара, уравнение (25) может быть преобразовано следующим образом:

$$a_{A_2O_3} = \frac{p_{AO}^2 p_O}{(p_{AO}^o)^2 p_O^o} = \frac{p_{AO}^3}{(p_{AO}^o)^3} = \frac{I_{AO^+}^3}{(I_{AO^+}^o)^3}. \quad (27)$$

Полученные методом дифференциальной масс-спектрометрии активности компонентов в системе могут использоваться для определения различных термодинамических свойств исследуемой системы по уравнениям (28)-(32):

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}, \quad (28)$$

$$\Delta\mu_i = RT \ln a_i, \quad (29)$$

$$\Delta G = \sum_i x_i \Delta\mu_i, \quad (30)$$

$$\Delta\mu_i^E = RT \ln \gamma_i, \quad (31)$$

$$\Delta G^E = \sum_i x_i \Delta\mu_i^E, \quad (32)$$

где γ_i – коэффициент активности компонента i в системе, x_i – мольная доля компонента i в системе, $\Delta\mu_i$ – химический потенциал компонента i в системе, $\Delta\mu_i^E$ – избыточный химический потенциал компонента i в системе, ΔG – энергия Гиббса смешения в изучаемой системе, ΔG^E – избыточная энергия Гиббса в изучаемой системе.

Рассмотрим случай, когда из образца системы происходит одновременное испарение двух оксидов с образованием кислорода как общей молекулярной формы пара. Для получения парциального давления кислорода над образцами таких систем используют условие «азеотропной перегонки при молекулярном истечении пара» [50], называемое также условием «конгруэнтной эффузии» [63], согласно которому элементный состав конденсированной фазы совпадает с элементным составом пара, эффундирующего из камеры Кнудсена. Применение этого условия для систем с двумя испаряющимися с диссоциацией компонентами с образованием одной общей молекулярной формы пара было изучено в работе [55].

Например, в системе A_2O_3 - B_2O_3 , оба компонента которой испаряются по схеме (22), отношение суммарной мольной доли атомов А и В (x_A, x_B) к мольной доле О (x_O) в конденсированной фазе можно представить следующим образом согласно [55], уравнение (33):

$$\frac{x_A + x_B}{x_O} = \frac{2x_{A_2O_3} + 2x_{B_2O_3}}{3x_{A_2O_3} + 3x_{B_2O_3}} = \frac{2}{3}. \quad (33)$$

С другой стороны, отношение $(x_A+x_B)/x_O$ можно определить согласно условию «азеотропной перегонки при молекулярном истечении пара» с учётом связи между количествами эффундирующих молекулярных форм пара и их парциальными давлениями, выражаемой уравнением Герца-Кнудсена (уравнение (18)):

$$\frac{x_A + x_B}{x_O} = \frac{p_{AO} / \sqrt{M_{AO}} + p_{BO} / \sqrt{M_{BO}}}{p_{AO} / \sqrt{M_{AO}} + p_{BO} / \sqrt{M_{BO}} + p_O / \sqrt{M_O}}. \quad (34)$$

Если приравнять правые части уравнений (33) и (34) и выразить в явном виде парциальное давление кислорода, то получится уравнение (35):

$$p_O = \frac{1}{2} p_{AO} \sqrt{\frac{M_O}{M_{AO}}} + \frac{1}{2} p_{BO} \sqrt{\frac{M_O}{M_{BO}}}. \quad (35)$$

Таким образом, с использованием парциальных давлений молекулярных форм пара АО и ВО над системой A_2O_3 - B_2O_3 можно определить парциальные давления атомарного кислорода О при невозможности их прямого получения на основе экспериментальных данных.

2.2 Аппаратура

Настоящая работа выполнена на масс-спектрометре МС-1301, который был разработан в Институте аналитического приборостроения Академии наук СССР. Особенностью конструкции масс-спектрометра МС-1301 является то, что для ионизации молекулярного пучка, эффундирующего из эффузионной камеры Кнудсена, используется метод ионизации электронами. В настоящей работе энергия ионизирующих электронов составляла 25 эВ. Пучок электронов расположен в пространстве таким образом, что он сталкивается с молекулярным пучком под углом 90° . Образующиеся после ионизации ионы вытягиваются из ионного источника под прямым углом как к электронному, так и молекулярному пучку. В масс-спектрометре МС-1301 статический магнитный масс-анализатор используется для разделения ионов по величине отношения массы к заряду. Радиус центральной траектории анализатора составляет 3 дм. При разделении в магнитном поле ионы отклоняются от исходной траектории на 90° . Масс-анализатор данного прибора обеспечивает разрешающую способность масс-спектрометра на уровне не менее 500.

Процессы испарения и термодинамические свойства керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ были изучены при испарении образцов из сдвоенной вольфрамовой эффузионной камеры, схема которой представлена на рис. 8. Исследуемый образец помещался в одну из ячеек эффузионной камеры, а стандарт для определения активностей компонентов по уравнению (25) в другую ячейку. В качестве стандарта был выбран индивидуальный Gd_2O_3 . Для определения парциальных давлений молекулярных форм пара над исследуемыми образцами согласно уравнению (20) в ячейку камеры Кнудсена с образцом также помещалось золото, которое использовалось в качестве внутреннего стандарта давления. Нагревание эффузионной камеры проводилось электронной бомбардировкой, для чего вокруг камеры была намотана проволока из вольфрамового сплава, испускавшая электроны при нагревании электрическим током. Измерение температуры проводили оптическим пирометром ЭОП-66, что более детально обсуждается в разделе 3.1. Для обеих ячеек соотношение площадей эффузионного отверстия и поперечного сечения ячейки эффузионной камеры было не менее 150:1. Диаметры эффузионных отверстий и ячеек камеры Кнудсена составили соответственно 0.4 мм и 5.0 мм.

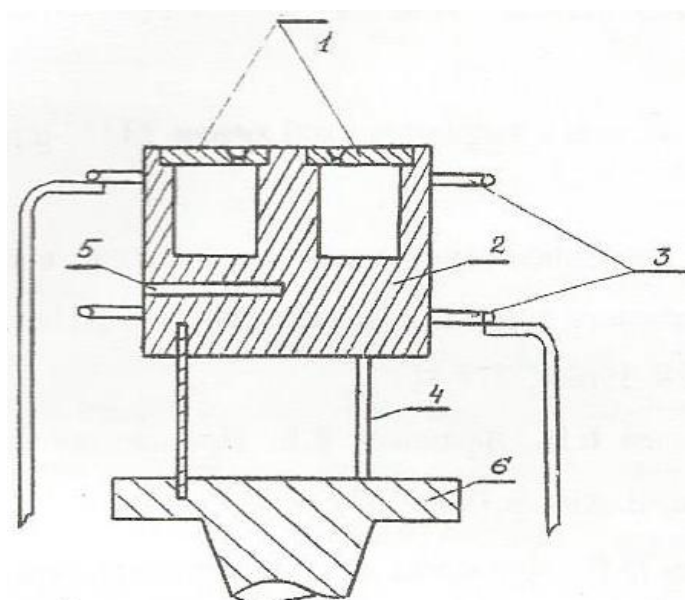


Рисунок 8. Схема сдвоенной эффузионной камеры Кнудсена высокотемпературного испарителя. 1 – камеры, 2 – вольфрамовый блок, 3 – катоды, 4 – держатели, 5 – пирометрический канал, 6 – подпятник.

2.3 Получение и анализ химического состава керамики на основе системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2

Двадцать образцов керамики на основе системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 были синтезированы для настоящей работы, причём один образец принадлежал бинарной системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 . Синтез выполнен керамическим методом на основе индивидуальных оксидов гадолиния, иттрия и гафния. Оксид гадолиния относился к классу ТУ 48-4-20-72, оксид иттрия к классу ИтОВ по ОСТ 48-208-81, а оксид гафния ГФО-1 ХЧ. Перед синтезом содержание примесей в реактивах определялось методом атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой. Содержания основных веществ в реактивах Gd_2O_3 и Y_2O_3 превышали 99 мол. %, а в HfO_2 97 мол. %. Содержание воды, определённое измерением уменьшения массы при выдержке реактивов при температуре 673 К, было равно 0.8 % для Y_2O_3 , 0.5 % для Gd_2O_3 и 0.1 % для HfO_2 . Содержание воды учитывалось при расчёте масс навесок реагентов, взятых для синтеза образцов. Массы реагентов выбирались таким образом, чтобы общая масса каждого образца составляла примерно четыре грамма. Содержания исходных оксидов в исследуемых образцах приведены в табл. 1.

Синтез образцов выполнен стандартным керамическим методом. Требуемые для синтеза образцов заданного состава количества Gd_2O_3 , Y_2O_3 и HfO_2 смешивались и перетирались в агатовой ступке. Из порошков получены таблетки под давлением 200 бар на ручном прессе в стальной пресс-форме с рабочим диаметром 13 мм. Некоторые из полученных таблеток образцов показаны на рис. 9. Затем таблетки всех образцов поместили в печь, нагрели до температуры 1973 К в течение 6.5 часов и выдержали один час при максимальной температуре. Охлаждение проводилось в отключённой печи. Наблюдалось изменение цвета таблеток с белого на кремовый, рис. 10. Изменение цвета было тем интенсивнее, чем больше содержание Gd_2O_3 в образце. Образцы приобрели значительную твердость. После синтеза таблетки перетирали в агатовой ступке до состояния мелкодисперсных порошков, использовали для исследований химического состава образцов методом рентгеновского флуоресцентного анализа, фазового состава образцов методом

Таблица 1. Содержания оксидов (в мол. %) в образцах керамики на основе системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 по синтезу - I и согласно результатам рентгеновского флуоресцентного анализа - II.

NN образца	I			II		
	Gd_2O_3	Y_2O_3	HfO_2	Gd_2O_3	Y_2O_3	HfO_2
1	50.0	—	50.0	49.9	0.3	49.9
2	45.0	5.0	50.0	44.7	5.2	49.5
3	33.3	16.7	50.0	33.5	16.7	49.5
4	25.0	25.0	50.0	24.8	24.9	49.3
5	16.7	33.3	50.0	16.6	33.7	49.9
6	7.5	42.5	50.0	7.5	42.3	49.2
8	26.7	13.3	60.0	26.9	13.3	59.1
9	20.0	20.0	60.0	20.1	20.1	59.8
10	13.3	26.7	60.0	13.2	26.6	59.0
11	40.2	19.8	40.0	40.0	20.0	40.0
12	30.0	30.0	40.0	30.1	30.1	39.6
13	19.8	40.2	40.0	19.7	40.5	39.6
14	46.9	23.1	30.0	47.3	23.4	29.5
15	35.0	35.0	30.0	34.9	34.8	29.4
16	23.1	46.9	30.0	23.3	46.7	29.9
18	57.6	28.4	14.0	57.2	28.5	13.7
19	43.0	43.0	14.0	43.1	43.6	14.0
20	28.4	57.6	14.0	28.4	57.9	13.9
21	12.9	73.1	14.0	12.9	73.8	13.9
22	50.0	50.0	—	50.0	50.2	—



Рисунок 9. Внешний вид таблеток некоторых образцов до нагревания в печи.

рентгеновского фазового анализа, а также процессов испарения и термодинамических свойств керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ методом ВТМС.



Рисунок 10. Внешний вид таблеток некоторых образцов после нагревания в печи при температуре 1973 К.

Содержание оксидов в образцах керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ было найдено методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Рентгеновский флуоресцентный анализ – это метод качественного и количественного элементного анализа, основанный на том, что рентгеновское излучение, взаимодействуя с объектом анализа, выбивает электроны, находящиеся на внутренних уровнях атомов анализируемого объекта, что приводит к каскаду переходов электронов с более высоколежащих электронных оболочек атомов с целью заполнить энергетически невыгодные вакансии на электронных уровнях с меньшей энергией. При переходе электронов с более высоколежащих оболочек на вакансию на внутреннем уровне выделяются кванты рентгеновской флуоресценции атома. Комбинация рентгеновских квантов, испущенная атомом, является характеристической, то есть идентификация в спектре рентгеновской флуоресценции определённого набора линий, имеющих энергии, соответствующие электронным переходам в атоме, позволяет установить наличие в пробе атомов определённого химического элемента. Количественный анализ заключается в сопоставлении интенсивности аналитической линии атомов в спектре рентгеновской флуоресценции, полученном при облучении образца с неизвестным содержанием атомов определяемого элемента, и интенсивности той же линии в спектре рентгеновской флуоресценции образца с известным содержанием атомов определяемого элемента. Метод рентгеновского флуоресцентного анализа позволяет определять содержания всех элементов, кроме водорода и гелия, у которых нет электронов на более высоколежащих оболочках, откуда мог бы происходить

переход электронов. При этом, для того чтобы определять содержания лёгких элементов, необходимо вакуумирование спектрометра, иначе кванты рентгеновской флуоресценции атомов лёгких элементов будут поглощаться атомами газов. Метод рентгеновского флуоресцентного анализа неdestructивный, подходит для химического анализа состава порошкообразных веществ, не требует их растворения или разложения, поэтому он был выбран в настоящей работе для идентификации химического состава образцов керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

В настоящей работе химический состав образцов был идентифицирован методом рентгеновского флуоресцентного анализа на волнодисперсионном спектрометре S8 Tiger (Bruker, Германия). Спектрометр оснащён рентгеновской трубкой с родиевым анодом мощностью 4 кВт. Экспериментально были определены содержания гадолиния, иттрия и гафния, которые были пересчитаны на основные оксиды Gd_2O_3 , Y_2O_3 и HfO_2 в программе Spectra^{plus}. Содержания оксидов в образцах, определённые методом рентгеновского флуоресцентного анализа, приведены в табл. 1 и на рис. 11.

В результате проведения рентгеновского флуоресцентного анализа химического состава изученных в настоящей работе образцов керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ отмечено отсутствие значимых потерь отдельных оксидов в процессе синтеза. Найденные концентрации оксида иттрия несколько завышены по сравнению с расчётными из-за примесей Y_2O_3 в оксиде гадолиния.

В связи с отсутствием фазовой диаграммы системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ для более корректного изучения термодинамических свойств рассматриваемой системы были проведены дополнительные исследования фазового состава синтезированных образцов. Рентгеновский фазовый анализ образцов проводился на рентгеновском дифрактометре EMPYREAN фирмы PANalytical, оснащённом медным анодом в монохроматическом $\text{Cu K}\alpha$ -излучении в геометрии Брегга-Брентано. Расшифровка дифрактограмм проведена с использованием базы данных PDF-2 2011 RDB в Ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

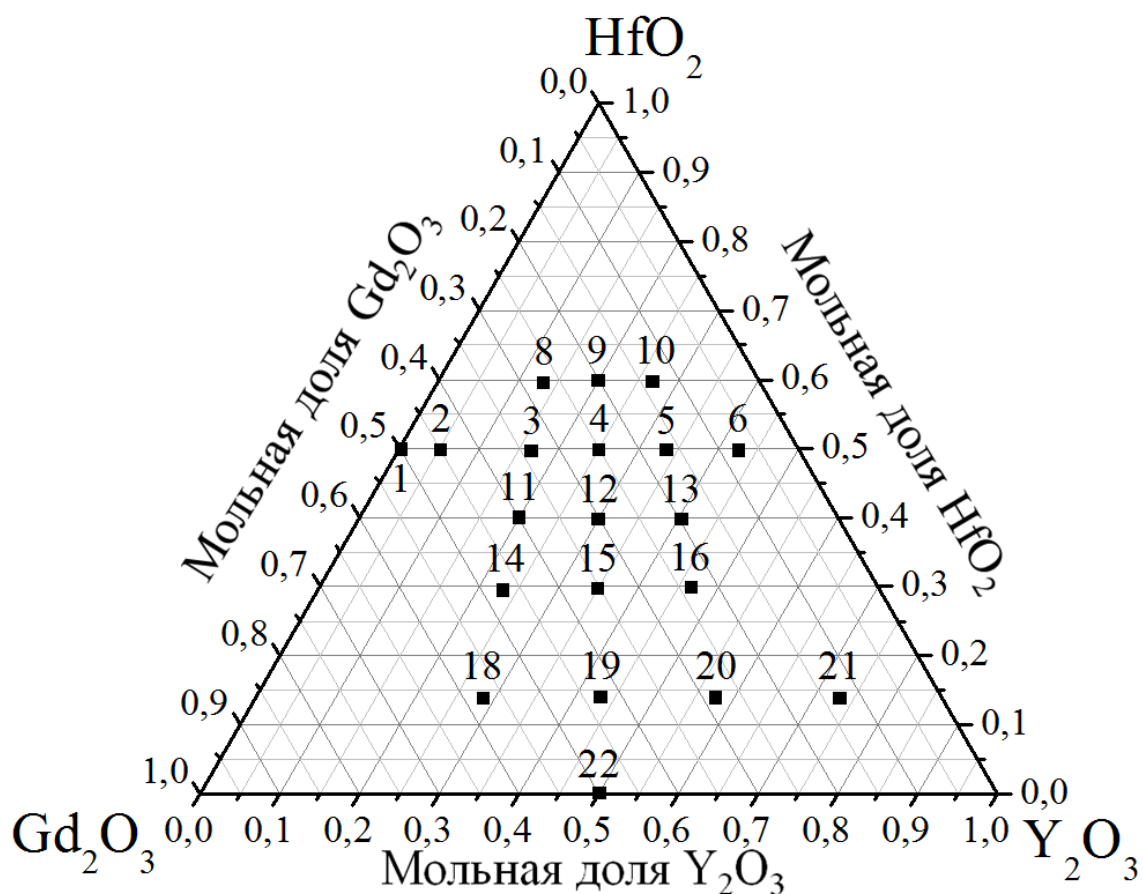


Рисунок 11. Содержания оксидов в образцах, определённые методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Числа соответствуют номерам образцов, приведённым в табл. 1.

Согласно данным рентгеновского фазового анализа, приведённым в табл. 2, во всех образцах после синтеза наблюдалось появление новых фаз. Все идентифицированные в образцах фазы были ранее изучены при исследовании фазовых равновесий в бинарных системах; новых соединений в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 не обнаружено. В образце № 22 бинарной системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 , рентгенограмма которого приведена в Приложении А, была найдена доминирующая фаза – твёрдый раствор на основе кубического C - Y_2O_3 , что соответствует фазовой диаграмме при температуре 1973 К, а также незначительное количество твёрдого раствора на основе моноклинного B - Gd_2O_3 . В целом в ряде образцов системы были обнаружены твёрдые растворы на основе исходных реагентов C - Gd_2O_3 , C - Y_2O_3 и моноклинного HfO_2 , что может свидетельствовать как о термодинамической устойчивости указанных твёрдых растворов при температуре 1973 К с учётом того, что наиболее термодинамически

Таблица 2. Фазовый состав образцов системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, идентифицированный в настоящей работе методом рентгеновского фазового анализа.

NN образца*	Фазы, идентифицированные в образцах методом рентгеновского фазового анализа
1	$\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, m- Gd_2O_3 , m- HfO_2 , c- Gd_2O_3
2	GdYO_3 , m- HfO_2 , m- Gd_2O_3 , c- HfO_2 , c- Y_2O_3
3	GdYO_3 , m- HfO_2 , c- HfO_2 , c- Y_2O_3
4	c- Y_2O_3 , m- HfO_2 , c- HfO_2 , $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$
5	m- HfO_2 , c- HfO_2 , $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, c- Y_2O_3
6	c- Y_2O_3 , m- HfO_2 , c- HfO_2
8	GdYO_3 , m- HfO_2 , $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, c- HfO_2
9	c- HfO_2 , c- Y_2O_3 , m- HfO_2
10	c- Y_2O_3 , m- HfO_2 , c- HfO_2 , $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$
11	GdYO_3 , c- HfO_2 , m- HfO_2 , c- Y_2O_3 , m- Gd_2O_3 , $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$
12	GdYO_3 , c- HfO_2 , m- HfO_2
13	c- Y_2O_3 , m- HfO_2 , c- HfO_2
14	GdYO_3 , m- Gd_2O_3 , m- HfO_2 , c- Y_2O_3
15	c- Y_2O_3 , m- HfO_2 , m- Gd_2O_3
16	c- Y_2O_3 , c- HfO_2 , m- HfO_2
18	GdYO_3 , m- Gd_2O_3
19	c- Y_2O_3 , m- HfO_2 , m- Gd_2O_3
20	c- Y_2O_3 , m- HfO_2
21	c- Y_2O_3 , m- HfO_2
22	c- Y_2O_3 , m- Gd_2O_3

* Номера синтезированных образцов системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ приведены согласно табл. 1.

Принятые условные обозначения: m- Gd_2O_3 – твёрдые растворы на основе моноклинной модификации $\text{B-Gd}_2\text{O}_3$ (C2/m); c- HfO_2 – твёрдые растворы на основе кубической модификации HfO_2 (Fm-3m); $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ – твёрдые растворы на основе гафната гадолиния со структурой пироклора (Fd-3m); GdYO_3 – твёрдые растворы на основе C- Gd_2O_3 и C- Y_2O_3 (Ia-3); c- Gd_2O_3 , c- Y_2O_3 и m- HfO_2 – твёрдые растворы на основе кубических оксидов C- Gd_2O_3 (Ia-3), C- Y_2O_3 (Ia-3) и моноклинного HfO_2 (P2₁/c).

устойчивыми фазами индивидуальных оксидов при температуре 1973 К являются именно указанные полиморфные модификации реагентов, так и о неполноте протекания синтеза при использованном в настоящей работе режиме получения образцов.

Таким образом, как следует из результатов синтеза и химического анализа образцов керамики на основе системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 :

1) содержания оксидов во всех полученных образцах, найденные методом рентгеновского флуоресцентного анализа, совпадают в пределах погрешности определения концентраций компонентов (± 3 отн. %) с содержаниями оксидов, определёнными на основе количеств взятых для синтеза навесок индивидуальных реагентов, что свидетельствует об отсутствии потерь отдельных компонентов в процессе керамического синтеза при температуре 1973 К.

2) концентрационные области, в которых синтезированы образцы керамики на основе системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 , выбраны так, чтобы позволить, с одной стороны, определить диапазоны содержаний компонентов с наименьшей скоростью испарения, играющие важную роль для получения высокотемпературных материалов на основе системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 , а с другой стороны, получить термодинамическую информацию о рассматриваемой системе в максимально большой концентрационной области. При выборе содержаний оксидов в образцах системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 учитывалось также то, что наиболее труднолетучий компонент HfO_2 может не переходить в пар при предполагаемых температурах экспериментов по изучению процессов испарения рассматриваемой системы, что приведёт к невозможности получения термодинамических свойств HfO_2 на основе экспериментальных данных и к необходимости их определения на основе термодинамических свойств других компонентов системы.

3) результаты рентгеновского фазового анализа полученных образцов керамики на основе системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 свидетельствовали о возникновении в изученных образцах в процессе синтеза новых фаз, отличающихся от полиморфных модификаций индивидуальных оксидов, взятых для синтеза. Все идентифицированные в рассматриваемых образцах системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 фазы являются твёрдыми растворами на основе изученных ранее в бинарных системах

$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ кристаллических фаз, следовательно, в настоящей работе не обнаружены новые соединения, образующиеся в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

2.4 Результаты изучения процессов испарения и термодинамических свойств системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$

2.4.1 Испарение и термодинамические свойства компонентов в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

Процессы испарения и термодинамические свойства системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ были изучены методом полного изотермического испарения, возможности которого для определения парциальных давлений молекулярных форм пара над образцами в эффузионной камере Кнудсена описаны в разделе 2.1. Однако в настоящей работе методом полного изотермического испарения была получена динамика изменения содержаний оксидов в конденсированной фазе образца № 22 при изотермической выдержке указанного образца при температуре 2630 К. Это позволило представить зависимость интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над образцом № 22 от времени испарения в виде зависимости интенсивностей рассматриваемых ионных токов от содержания оксидов в конденсированной фазе образца № 22. В дальнейшем на основе последней зависимости методом сравнения ионных токов, особенности которого также описаны в разделе 2.1, были получены парциальные давления молекулярных форм пара над образцом № 22 как функции содержания оксидов в конденсированной фазе.

Предварительный эксперимент по испарению образца № 22 был проведён при температуре 2500 К с целью выбора оптимальных условий изучения процессов испарения и определения термодинамических свойств системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. При данной температуре в масс-спектре пара над образцом № 22 были идентифицированы ионы GdO^+ , YO^+ с соотношением интенсивностей 1.2:1.0 соответственно, а также ион O^+ . Для выявления молекулярных предшественников найденных ионов в масс-спектре пара над образцом № 22 были измерены их энергии появления методом

исчезновения ионных токов, составившие 5.9 и 6.0 эВ для GdO^+ и YO^+ соответственно. Полученные значения энергий появления ионов GdO^+ и YO^+ совпадали в пределах погрешности эксперимента (± 0.3 эВ) с энергиями ионизации соответствующих молекулярных форм пара [64], что в сочетании с отсутствием перегибов на кривых эффективности ионизации свидетельствовало, что указанные ионы являются молекулярными. Таким образом, состав пара над образцом системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ совпадает с составом пара над индивидуальными оксидами Gd_2O_3 и Y_2O_3 . При изотермической выдержке при температуре 2500 К интенсивности токов ионов GdO^+ и YO^+ в масс-спектре пара над образцом системы № 22 не изменялись. Это свидетельствовало о том, что для определения изменения содержаний оксидов в конденсированной фазе при испарении образца № 22 требовалась температуры выше, чем 2500 К. Когда температуру увеличили до 2660 К, интенсивность ионного тока GdO^+ постепенно уменьшалась, а интенсивность ионного тока YO^+ увеличивалась вследствие избирательного испарения Gd_2O_3 и обогащения конденсированной фазы Y_2O_3 .

Основное исследование термодинамических свойств системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ было проведено при температуре 2630 К. Температура 2630 К была выбрана для изучения процессов испарения и термодинамических свойств системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ с учётом следующих ограничений: (i) при температуре более высокой, чем 2630 К происходит быстрое избирательное испарение Gd_2O_3 из образца, приводящее к значительным изменениям содержаний компонентов в конденсированной фазе, что делает некорректным применение метода полного изотермического испарения [59, 60]; (ii) при температуре ниже 2630 К при достижении области концентрации, близкой к Y_2O_3 , изменяется тип твёрдого раствора с гексагональной модификации на кубическую модификацию (согласно фазовой диаграмме системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, рис. 1), что ограничивает возможность применения уравнения Гиббса-Дюгема, так как его корректно применять только к однофазным системам.

Было показано, что качественный состав пара над системой $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ при температурах 2500 К и 2630 К совпадает, то есть основными молекулярными формами пара над системой $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ являются GdO , YO и атомарный кислород O .

При изотермической выдержке образца № 22 при температуре 2630 К наблюдалось постепенное уменьшение интенсивности ионного тока GdO^+ , как показано на рис. 12.

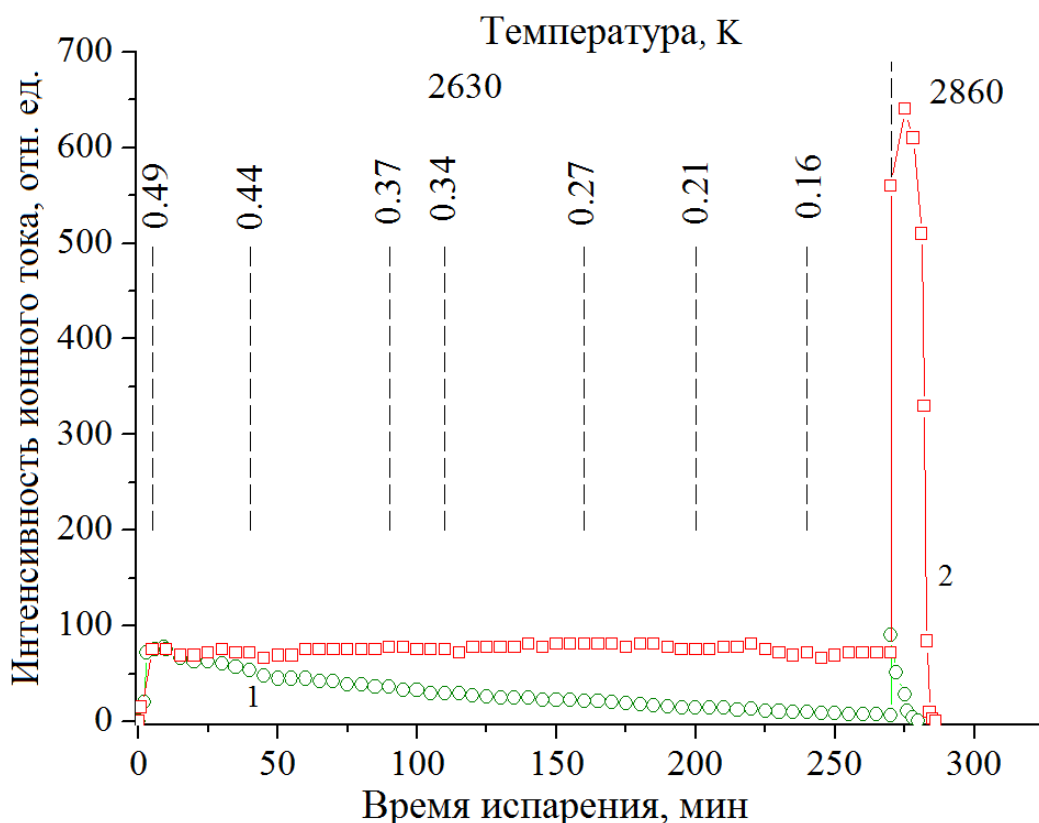


Рисунок 12. Зависимость интенсивностей ионных токов GdO^+ (1) и YO^+ (2) в масс-спектре пара над системой $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ от времени испарения. На рисунке показаны также мольные доли Gd_2O_3 , оставшегося в конденсированной фазе после определённого времени испарения. Содержания Gd_2O_3 в конденсированной фазе рассчитаны по методу полного изотермического испарения [59, 60].

После того, как в масс-спектре пара над системой $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ионный ток GdO^+ уменьшился до фонового уровня, что свидетельствовало о практически полном испарении Gd_2O_3 , температура была увеличена до 2860 К и в масс-спектре пара над исследуемой системой в основном наблюдался только ионный ток YO^+ . Зависимости интенсивностей ионных токов GdO^+ и YO^+ в масс-спектрах пара над системой $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ от времени испарения и температуры представлены на рис. 12 и в Приложении Б.

Парциальные давления молекулярных форм пара над системой $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ при температуре 2630 К были найдены методом сравнения ионных токов с

использованием в качестве внутреннего стандарта давления золота, рекомендованного как международный стандарт IUPAC [65]. Концентрационные зависимости интенсивностей ионных токов GdO^+ и YO^+ в масс-спектрах пара над системой Gd_2O_3 - Y_2O_3 дали возможность определить зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара GdO и YO от содержания компонентов в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 при температуре 2630 К, которые показаны на рис. 13. Парциальные давления атомарного кислорода были получены по уравнению (35).

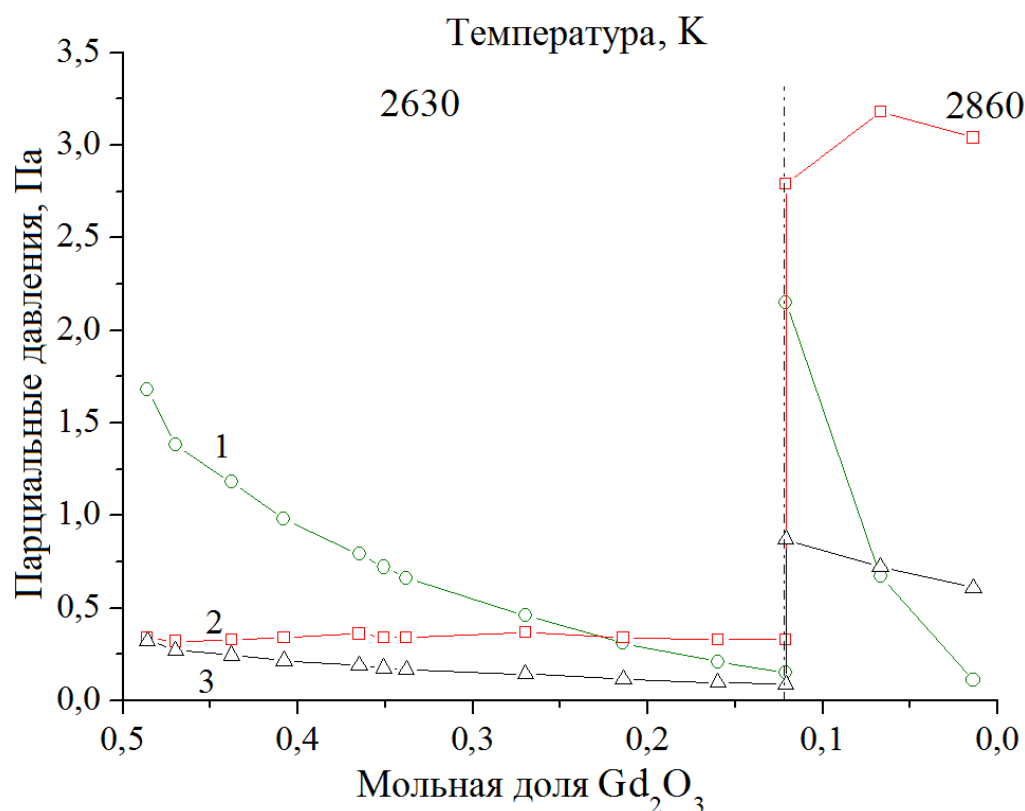


Рисунок 13. Парциальные давления молекулярных форм пара GdO (1), YO (2) и O (3) над системой Gd_2O_3 - Y_2O_3 при температурах 2630 К и 2860 К. Содержания Gd_2O_3 получены по методу полного изотермического испарения [59, 60] при испарении образца № 22 исходного состава $0.5Gd_2O_3$ - $0.5Y_2O_3$ (содержания оксидов даны в мольных долях).

Парциальные давления молекулярных форм пара над системой Gd_2O_3 - Y_2O_3 при температуре 2630 К позволяют найти скорости испарения различных молекулярных форм пара из образца, а также общую скорость испарения образца. Для этого уравнение Герца-Кнудсена (18) необходимо привести к следующей форме:

$$\frac{q_i}{t} = \frac{p_i s L}{\sqrt{2\pi R T / M_i}} \quad (36)$$

где левая часть соответствует скорости испарения молекулярной формы пара с молярной массой M_i . Зависимости скоростей испарения образцов системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 от содержания оксидов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Парциальные давления молекулярных форм пара GdO , YO и O (p_i) над системой Gd_2O_3 - Y_2O_3 , скорости испарения Gd_2O_3 , Y_2O_3 и образцов системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 ($\frac{q}{\tau}(Gd_2O_3)$, $\frac{q}{\tau}(Y_2O_3)$ и $\frac{q}{\tau}(об.)$), активности Gd_2O_3 ($a_{Gd_2O_3}$) в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 при температуре 2630 К, полученные в настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

$x_{Gd_2O_3}$, мол. дол.	p_i , Па			$\frac{q}{\tau}(Gd_2O_3)$ $\times 10^5$, г/мин	$\frac{q}{\tau}(Y_2O_3)$ $\times 10^5$, г/мин	$\frac{q}{\tau}(об.)$ $\times 10^5$, г/мин	$a_{Gd_2O_3}$
	GdO	YO	O, $\times 10^2$				
0.49±0.02	1.68±0.09	0.34±0.02	32±1	2.6	0.6	3.2	$(2.6\pm 0.4)\times 10^{-1}$
0.47±0.02	1.38±0.08	0.32±0.02	27±1	2.2	0.5	2.7	$(1.5\pm 0.2)\times 10^{-1}$
0.44±0.02	1.18±0.08	0.33±0.02	24±1	1.8	0.5	2.4	$(1.0\pm 0.2)\times 10^{-1}$
0.41±0.02	0.98±0.07	0.34±0.02	22±1	1.5	0.6	2.1	$(6\pm 1)\times 10^{-2}$
0.37±0.02	0.79±0.07	0.36±0.02	19±1	1.2	0.6	1.8	$(3.4\pm 0.7)\times 10^{-2}$
0.35±0.01	0.72±0.07	0.34±0.02	18±1	1.1	0.6	1.7	$(2.7\pm 0.6)\times 10^{-2}$
0.34±0.01	0.66±0.03	0.34±0.02	16.7±0.6	1.0	0.6	1.6	$(2.1\pm 0.3)\times 10^{-2}$
0.27±0.01	0.46±0.03	0.37±0.02	14.2±0.6	0.7	0.6	1.3	$(9\pm 1)\times 10^{-3}$
0.21±0.01	0.31±0.02	0.34±0.02	11.4±0.5	0.5	0.6	1.1	$(3.2\pm 0.6)\times 10^{-3}$
0.16±0.01	0.21±0.01	0.33±0.02	9.6±0.4	0.3	0.5	0.9	$(1.2\pm 0.2)\times 10^{-3}$
0.12±0.01	0.15±0.01	0.33±0.02	8.7±0.4	0.2	0.5	0.8	$(5.3\pm 0.8)\times 10^{-4}$
0.12*	2.15	2.79	0.87	3.2	4.4	7.6	—
0.067*	0.67	3.18	0.72	1.0	5.1	6.1	—
0.014*	0.11	3.04	0.61	0.2	4.8	5.0	—

* Когда содержание Gd_2O_3 достигло 0.121 мол. дол., температура была увеличена до 2860 К, что исключает получение термодинамических свойств компонентов системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 при содержаниях Gd_2O_3 , меньших 0.121 мол. дол. Содержания Gd_2O_3 получены по методу полного изотермического испарения [59, 60].

Величины активностей Gd_2O_3 были найдены по уравнению (25) методом дифференциальной масс-спектрометрии. Для этого в одной из ячеек сдвоенной эффузионной камеры проводили испарение индивидуального Gd_2O_3 и определяли парциальные давления молекулярных форм пара GdO и O над ним. Затем соотношения парциальных давлений молекулярных форм пара GdO и O над образцами системы с различными содержаниями оксидов, определёнными по методу полного изотермического испарения [59, 60], и над индивидуальным Gd_2O_3 позволили получить концентрационную зависимость активностей Gd_2O_3 , которая приведена в табл. 3.

2.4.2 Испарение образцов и термодинамические свойства компонентов в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2

В масс-спектрах пара над образцами №№ 2-22, содержание оксидов в которых представлено в табл. 1, при температуре 2500 К идентифицированы ионы GdO^+ и YO^+ , а в масс-спектре пара над образцом № 1 только ион GdO^+ . Методом исчезновения ионных токов показано, что энергии появления ионов GdO^+ и YO^+ совпадали в пределах погрешности определения с энергиями ионизации молекул GdO и YO . Следовательно, ионы GdO^+ и YO^+ являлись молекулярными. Это означает, что при температуре 2500 К из всех синтезированных образцов керамики на основе системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 наблюдалось избирательное испарение Gd_2O_3 и Y_2O_3 в виде молекулярных форм пара, характерных для испарения индивидуальных оксидов Gd_2O_3 и Y_2O_3 согласно реакции (22). Парциальные давления молекулярных форм пара, содержащих гафний, были ниже предела чувствительности масс-спектрометра (10^{-3} Па). Интенсивности ионных токов GdO^+ и YO^+ в масс-спектрах пара над образцами №№ 1-22, измеренные в настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 2500 К, приведены в Приложении В.

Парциальные давления молекулярных форм пара GdO и YO над изучаемыми образцами были определены методом сравнения ионных токов согласно уравнению (20) с использованием золота в качестве внутреннего стандарта давления. Парциальные давления атомарного кислорода были найдены на основе значений

парциальных давлений молекулярных форм пара GdO и YO по уравнению (35). Полученные величины парциальных давлений приведены в табл. 4. В табл. 4 также

Таблица 4. Парциальные давления молекулярных форм пара GdO, YO и O (p_i) над образцами системы Gd₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, скорости испарения образцов системы Gd₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ ($\frac{q}{\tau}$ (об.)), активности Gd₂O₃ и Y₂O₃ (a_i) в системе Gd₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ при температуре 2500 К, полученные в настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

NN* образца	p_i , Па			$\frac{q}{\tau}$ (об.) $\times 10^6$, г/мин	a_i	
	GdO, $\times 10$	YO, $\times 10^2$	O, $\times 10^2$		Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
1	16 \pm 2	—	25 \pm 4	26 \pm 3	(1.3 \pm 0.2) $\times 10^{-1}$	—
2	7.0 \pm 0.5	0.9 \pm 0.1	11 \pm 1	11.3 \pm 0.8	(1.6 \pm 0.2) $\times 10^{-1}$	(1.7 \pm 0.5) $\times 10^{-3}$
3	5.5 \pm 0.2	2.2 \pm 0.1	8.7 \pm 0.2	9.5 \pm 0.3	(5.2 \pm 0.4) $\times 10^{-2}$	(7.7 \pm 0.5) $\times 10^{-3}$
4	3.5 \pm 0.1	4.8 \pm 0.7	6.2 \pm 0.2	6.0 \pm 0.3	(4.5 \pm 0.1) $\times 10^{-2}$	(2.7 \pm 0.5) $\times 10^{-2}$
5	2.8 \pm 0.2	8.7 \pm 0.7	5.1 \pm 0.6	5.1 \pm 0.4	(2.4 \pm 0.3) $\times 10^{-2}$	(1.4 \pm 0.4) $\times 10^{-1}$ **
6	1.5 \pm 0.3	16 \pm 2	5.4 \pm 0.7	5.2 \pm 0.8	(1.1 \pm 0.5) $\times 10^{-2}$	(1.4 \pm 0.2) $\times 10^{-1}$
8	2.9 \pm 0.3	2.2 \pm 0.2	4.9 \pm 0.5	5.0 \pm 0.5	(9.0 \pm 0.9) $\times 10^{-2}$	(4.4 \pm 0.9) $\times 10^{-3}$
9	3.2 \pm 0.2	5.4 \pm 0.4	6.0 \pm 0.4	6.2 \pm 0.4	(3.1 \pm 0.6) $\times 10^{-2}$	(3.3 \pm 0.6) $\times 10^{-2}$
10	1.0 \pm 0.2	3.2 \pm 0.1	2.1 \pm 0.3	2.1 \pm 0.3	(1.6 \pm 0.2) $\times 10^{-2}$	(3.9 \pm 0.4) $\times 10^{-3}$
11	4.3 \pm 0.4	3.5 \pm 0.5	7.3 \pm 0.7	7.6 \pm 0.7	(2.0 \pm 0.4) $\times 10^{-1}$	(1.9 \pm 0.6) $\times 10^{-2}$
12	4.1 \pm 0.4	8.1 \pm 0.3	7.9 \pm 0.6	8.0 \pm 0.7	(8.2 \pm 1.0) $\times 10^{-2}$	(9.3 \pm 0.8) $\times 10^{-2}$
13	2.9 \pm 0.1	7.6 \pm 0.5	5.9 \pm 0.2	5.9 \pm 0.2	(3.9 \pm 0.2) $\times 10^{-2}$	(7.2 \pm 0.2) $\times 10^{-2}$
14	4.2 \pm 0.2	3.0 \pm 0.1	7.0 \pm 0.3	7.3 \pm 0.3	(1.7 \pm 0.2) $\times 10^{-1}$	(1.1 \pm 0.1) $\times 10^{-2}$
15	3.6 \pm 0.3	5.3 \pm 0.1	6.5 \pm 0.5	6.6 \pm 0.5	(1.5 \pm 0.1) $\times 10^{-1}$	(3.3 \pm 0.2) $\times 10^{-2}$
16	2.1 \pm 0.1	6.1 \pm 0.4	4.4 \pm 0.3	4.4 \pm 0.2	(4.6 \pm 0.6) $\times 10^{-2}$	(3.1 \pm 0.5) $\times 10^{-2}$
18	5.3 \pm 0.3	4.1 \pm 0.2	8.8 \pm 0.6	9.1 \pm 0.5	(3.5 \pm 0.4) $\times 10^{-1}$	(2.8 \pm 0.4) $\times 10^{-2}$
19	5.2 \pm 0.3	11 \pm 1	10 \pm 1	9.8 \pm 0.6	(3.3 \pm 0.9) $\times 10^{-1}$	(2.2 \pm 0.5) $\times 10^{-1}$
20	3.5 \pm 0.1	9.7 \pm 0.5	7.2 \pm 0.3	7.2 \pm 0.2	(9.7 \pm 0.3) $\times 10^{-2}$	(1.3 \pm 0.2) $\times 10^{-1}$
21	2.2 \pm 0.1	17 \pm 2	6.5 \pm 0.5	6.3 \pm 0.5	(1.1 \pm 0.1) $\times 10^{-2}$	(1.9 \pm 0.2) $\times 10^{-1}$
22	6.8 \pm 0.9	12 \pm 1	13 \pm 2	13 \pm 2	(2.5 \pm 0.4) $\times 10^{-1}$	(3.3 \pm 0.9) $\times 10^{-1}$

* Номера образцов даны согласно табл. 1.

** В образце № 5 активность была также найдена методом дифференциальной масс-спектрометрии с использованием индивидуального Y₂O₃ в качестве стандарта. Полученное значение активности Y₂O₃ составило $a_{Y_2O_3} = (1.7 \pm 0.4) \times 10^{-1}$.

даны скорости испарения образцов №№ 1-22 при температуре 2500 К, определённые с использованием значений парциальных давлений молекулярных форм пара над исследуемыми образцами по уравнению Герца-Кнудсена (36).

Как следует из табл. 4, наибольшие скорости испарения при температуре 2500 К характерны для образцов, принадлежащих бинарным системам Gd_2O_3 - HfO_2 и Y_2O_3 - HfO_2 . Введение третьего компонента: Y_2O_3 в систему Gd_2O_3 - HfO_2 или Gd_2O_3 в систему Y_2O_3 - HfO_2 – приводит к уменьшению скорости испарения образцов. По-видимому, это может быть связано с конкуренцией Y_2O_3 и HfO_2 за взаимодействие с Gd_2O_3 и, следовательно, с образованием более термодинамически прочных твёрдых растворов, сильнее удерживающих Gd_2O_3 в конденсированной фазе и препятствующих его переходу в пар. Наименьшие скорости испарения образцов характерны для концентрационного диапазона, которому принадлежат образцы №№ 5, 10, 13, 16, расположенные на секущей в треугольнике Гиббса-Розебома с соотношением содержаний Gd_2O_3 и Y_2O_3 , равным 1:2. Однако образец № 20 с низким содержанием HfO_2 14 мол. % отличается увеличенной скоростью испарения. Следовательно, существует предельная концентрация HfO_2 , выше которой наблюдается рост скорости испарения образцов, и указанная концентрация HfO_2 лежит в пределах 14-30 мол. %. Следует отметить, что наименее летучим является образец № 10 с максимальным содержанием HfO_2 . Можно сделать вывод, что наименьшей скоростью испарения компонентов обладает концентрационный диапазон в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 , расположенный вблизи бинарной системы Y_2O_3 - HfO_2 при содержании HfO_2 , большем 14 мол. %, содержании Gd_2O_3 , меньшем 25 мол. %, и соотношении содержаний Gd_2O_3 и Y_2O_3 , меньшим 1:2. Увеличение содержания в данном концентрационном диапазоне HfO_2 как наиболее труднолетучего компонента [49] должно приводить к дальнейшему уменьшению скорости испарения образцов.

Активности Gd_2O_3 в синтезированных образцах системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 были найдены методом дифференциальной масс-спектрометрии. С этой целью в одной из ячеек двояной эффузионной камеры проводили испарение индивидуального Gd_2O_3 . На основе интенсивностей ионного тока GdO^+ в масс-спектре пара над индивидуальным Gd_2O_3 были получены парциальные давления

молекулярной формы пара GdO при температуре 2500 К методом сравнения ионных токов по уравнению (20). Затем по уравнению (26) были определены парциальные давления атомарного кислорода, что позволило найти активности Gd_2O_3 в образцах №№ 1-22 согласно уравнению (25). Величины активностей Gd_2O_3 в образцах керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, полученные в настоящей работе методом дифференциальной масс-спектрометрии, приведены в табл. 4. Активности Y_2O_3 также были найдены по уравнению (25), однако парциальные давления молекулярных форм пара над индивидуальным Y_2O_3 были получены не методом сравнения ионных токов (20), а по уравнению температурной зависимости YO над Y_2O_3 согласно формуле (12).

2.5 Возможности применения метода Редлиха-Кистера для описания термодинамических свойств многокомпонентных систем

Обработка экспериментально определённых значений термодинамических свойств веществ имеет весьма важное значение, так как она должна передавать все характерные особенности полученных данных и устранять несоответствия, вызванные экспериментальными ошибками, без искажения найденных результатов. Более того, методы обработки экспериментальных данных должны быть достаточно гибкими, чтобы охватывать зависимости термодинамических свойств в совершенно различных по природе системах, а также простыми для использования [66]. Редлих и Кистер в [66] разработали простой и эффективный метод представления экспериментальных данных о термодинамических свойствах систем, состоящих из двух и более компонентов. Указав на неудобство обработки и представления экспериментальных результатов в виде активностей или коэффициентов активностей компонентов (a_i , γ_i), Редлих и Кистер предложили для этих целей использовать разложение в ряд по степеням мольных долей компонентов (x_i) избыточных термодинамических функций, например, избыточной энергии Гиббса ΔG^E .

Авторы [66] отметили, что ряды должны иметь такую форму, чтобы коэффициенты при мольных долях компонентов в более высоких степенях были меньше, чем коэффициенты при мольных долях в менее высоких степенях. Важно

также, чтобы формы аппроксимационных уравнений соответствовали ранее разработанным термодинамическим классификациям многокомпонентных систем [66]. В связи с тем, что ΔG^E равна нулю для индивидуальных компонентов при $x_i = 1$, каждое слагаемое аппроксимационного уравнения должно быть умножено на молярные доли всех компонентов системы: $\prod_i x_i$. Для двухкомпонентных систем целесообразно слагаемые аппроксимационного уравнения выбирать симметричными относительно молярных долей обоих компонентов, например, слагаемые типа $2x_i - 1$, которые меняют знак при смене компонента, относительно молярной доли которого проводится аппроксимация термодинамических свойств. Таким образом, в работе [66] предложена следующая форма уравнения для представления значений избыточной энергии Гиббса в двухкомпонентной системе:

$$\Delta G^E / RT = x_i (1 - x_i) [B + C(2x_i - 1) + D(2x_i - 1)^2 + \dots], \quad (37)$$

где B, C, D – аппроксимационные коэффициенты.

Уравнение объединяет следующие частные случаи, соответствующие термодинамической классификации растворов. Если все коэффициенты $B, C \dots$ равны 0, то система при заданной температуре T относится к идеальным растворам. Если от нуля отличен только коэффициент B , то уравнение Редлиха-Кистера (37) сводится к уравнению теории регулярных растворов [67]. Концентрационная зависимость ΔG^E в этом случае имеет минимум при равном содержании компонентов и симметрична относительно $x_i = 0.5$ мол. дол. Уравнения такого типа описывают термодинамические свойства систем, в которых отсутствуют заметные взаимодействия и ассоциация компонентов друг с другом, при этом компоненты имеют близкие молярные объёмы. Если нулю не равны коэффициенты B и C , то уравнение (37) можно привести к виду уравнения теории субрегулярных растворов [68]. Введение коэффициента C может быть обусловлено разностью молярных объёмов компонентов или сильной ассоциацией компонентов друг с другом. Коэффициент D вводится в случае, если в растворе наблюдается преимущественная ассоциация одноимённых компонентов, а не компонентов друг с другом. При этом авторы [66] отметили, что использование ненулевого коэффициента D оправдано только для измерений очень высокой точности. Для данных, полученных с меньшей точностью, целесообразно ограничиваться двумя коэффициентами.

Редлих и Кистер предложили расширить метод аппроксимации величин ΔG^E , выраженный в уравнении (37) для случая двухкомпонентных систем, на многокомпонентные системы. Для этого уравнение (37) следует представить в более симметричной форме:

$$\Delta G_{12}^E / RT = x_1 x_2 [B_{12} + C_{12}(x_1 - x_2) + D_{12}(x_1 - x_2)^2 + \dots], \quad (38)$$

где величины с нижним индексом «12» относятся к бинарной системе, состоящей из компонентов 1 и 2.

Тогда ряд концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса в трёхкомпонентной системе ΔG_{123}^E можно представить в виде уравнения (39):

$$\frac{\Delta G_{123}^E}{RT} = \frac{\Delta G_{12}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{23}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{13}^E}{RT} + x_1 x_2 x_3 [C + D_1(x_2 - x_3) + D_2(x_3 - x_1) + \dots], \quad (39)$$

где концентрационные зависимости избыточных энергий Гиббса в бинарных системах ΔG_{ij}^E , $i, j = 1, 2, 3$, $i < j$, определяются согласно уравнению (38) только на основе значений термодинамических свойств, полученных при изучении бинарных систем. Если суммы величин избыточных энергий Гиббса двухкомпонентных систем, определённых согласно концентрационным зависимостям типа уравнения (38), не совпадают с избыточными энергиями Гиббса, полученными экспериментально в трёхкомпонентной системе, то вводятся эмпирические поправки C , D_1 , D_2 и т. д. [66]. Эти поправки могут свидетельствовать о наличии сильных трёхкомпонентных взаимодействий в системе, приводящих к отклонению от аддитивной схемы получения избыточных энергий Гиббса трёхкомпонентной системы из избыточных энергий Гиббса бинарных систем.

Ранее метод Редлиха-Кистера не использовался для описания термодинамических свойств многокомпонентных систем, найденных при высоких температурах. Следовательно, представляет интерес рассмотрение возможности применения данного метода для обработки полученных в настоящей работе термодинамических свойств образцов керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

Таким образом, в настоящей главе были приведены результаты изучения процессов испарения и термодинамических свойств образцов системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, а также основные формулы, которые будут использованы для обсуждения результатов в следующей главе.

3 Обсуждение результатов

3.1 Достоверность полученных экспериментальных данных

Изучение процессов испарения и термодинамических свойств синтезированных образцов керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ проводилось с использованием сдвоенной вольфрамовой эффузионной камеры. В качестве материала камеры был выбран вольфрам, что объясняется высокой температурой плавления этого металла порядка 3700 К, низкой скоростью испарения материала при высоких температурах [69], а также химической инертностью и незначительной степенью взаимодействия с оксидами переходных металлов [70-73]. Следует отметить, что при температурах 2500-2630 К, при которых проводилось изучение процессов испарения образцов системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ в настоящей работе, оксиды вольфрама, которые потенциально могут образоваться при взаимодействии вольфрама с оксидами металлов, термически неустойчивы [74], поэтому взаимодействием между материалом камеры и компонентами изученных образцов системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ можно пренебречь. Это согласуется с результатами, полученными в настоящей работе, согласно которым в масс-спектре пара над образцами при испарении из вольфрамовой камеры в температурном интервале 2500-2630 К не были идентифицированы ионы, содержащие вольфрам, хотя в более ранних работах [74, 75] было показано, что ионы, соответствующие ионизации газообразных оксидов вольфрама, могут наблюдаться в масс-спектре пара над оксидами вольфрама при более низких температурах, начиная с температуры 1300 К.

Массы навесок изученных образцов системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, помещавшиеся в эффузионную камеру Кнудсена, составляли 2-5 мг. Массы рассматриваемых образцов и температуры проведения экспериментов при изучении процессов испарения выбирались таким образом, чтобы обеспечить режим молекулярного истечения пара из эффузионной камеры, причём общее давление молекулярных форм пара в камере не превышало предела, предъявляемого к молекулярному истечению из камеры Кнудсена (10 Па).

Температуру эффузионной камеры измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 [76]. Оптический пирометр ЭОП-66 предназначен для измерения яркостных температур нагретых тел по их тепловому излучению в видимой области спектра с длиной волны 0.65 ± 0.01 мкм [76]. Температура эффузионной камеры определяется путём сопоставления яркостей нити накала лампы пирометра и пирометрического отверстия, высверленного в корпусе камеры Кнудсена. Длина пирометрического отверстия более чем в 9 раз превышает диаметр отверстия, обеспечивая условия теплового излучения, близкие к излучению абсолютно чёрного тела, что необходимо для отнесения яркостных температур к действительным температурам эффузионной камеры [77]. Пирометр регулярно калибруется в Институте метрологии в системе Росстандарта. При поверке пирометра определяют погрешность измерений температуры в различных температурных интервалах. В интервале температур 2100-2750 К погрешность измерения температуры оптическим пирометром ЭОП-66 составляет ± 10 К.

На определение температуры эффузионной камеры Кнудсена оптическим пирометром ЭОП-66 оказывает влияние собственное поглощение пирометрическим стеклом излучения эффузионной камеры. Это приводит к необходимости введения поправки на поглощение излучения пирометрическим стеклом к измеренным значениям температуры. Поправка на поглощение излучения стеклом была определена на специальной установке, в которой в качестве излучающего нагретого тела использовалась нить накала образцовой лампы СИ-10-300. Условия пирометрирования нити накала лампы соответствовали условиям пирометрирования эффузионной камеры Кнудсена. Температура нити накала лампы СИ-10-300 измерялась оптическим пирометром ЭОП-66 без пирометрического стекла и с пирометрическим стеклом. Разность найденных значений температуры представляла собой поправку на поглощение излучения стеклом. Указанные температурные поправки были получены в широком интервале температур нити накала лампы от 1400 К до 2700 К. Впоследствии при определении температуры эффузионной камеры к измеренным пирометром ЭОП-66 значениям температуры добавлялись соответствующие им поправки на поглощение излучения стеклом.

Перед изучением процессов испарения и термодинамических свойств образцов системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ проводилась калибровка масс-спектрометра, заключающаяся в сопоставлении величин парциальных давлений молекулярных форм пара над стандартами и энтальпий сублимации стандартов, определённых экспериментально, с соответствующими значениями, принятыми в справочной литературе. В качестве стандартов использовались золото, рекомендованное как международный стандарт IUPAC [65], хлорид цезия, медь и фторид кальция, процессы испарения которых надёжно изучены в более ранних работах [78-80]. Было найдено, что значения парциальных давлений молекулярных форм пара над указанными стандартами и энтальпий сублимации стандартов, полученные в калибровочных экспериментах, соответствовали в пределах погрешности определения соответствующим величинам, принятым в литературе.

Следует отметить, что парциальное давление молекулярной формы пара CaF_2 над фторидом кальция, полученное при заданной температуре методом полного изотермического испарения, который описан в разделе 2.1, было использовано для корректировки измеряемых оптическим пирометром ЭОП-66 значений температуры эффузионной камеры. Для этого найденное значение парциального давления фторида кальция сравнивалось с соответствующей величиной, определённой на основе температурной зависимости парциальных давлений CaF_2 над фторидом кальция, которая была получена в литературе [80]. Различие в парциальных давлениях CaF_2 относили к отклонению температуры камеры от измеренного пирометром значения. Для нахождения действительной величины температуры эффузионной камеры экспериментально полученное парциальное давление CaF_2 было подставлено в уравнение температурной зависимости парциальных давлений CaF_2 над фторидом кальция из работы [80], что позволило получить значение температуры, при которой парциальное давление CaF_2 над фторидом кальция совпадает с экспериментально найденной методом полного изотермического испарения величиной. Это значение температуры рассматривали как фактическую температуру эффузионной камеры, при этом отклонение от неё измеренной пирометром величины температуры учитывали при проведении дальнейших экспериментов по изучению процессов испарения и термодинамических свойств образцов системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

Для проверки идентичности условий испарения в ячейках сдвоенной камеры Кнудсена золото помещалось в обе ячейки эффузионной камеры, после чего проводилась регистрация масс-спектра пара над золотом при температуре выше 1700 К. Сопоставление интенсивностей ионных токов Au^+ в масс-спектрах пара над золотом, полученных при попеременной ионизации молекулярных пучков пара из двух ячеек камеры Кнудсена, позволяло подтвердить идентичность условий испарения в обеих ячейках или установить степень различия условий испарения. Следует отметить, что при определении парциальных давлений молекулярных форм пара над изученными образцами системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ методом сравнения ионных токов, описанным в разделе 2.1, использовались наиболее достоверные данные по сечениям ионизации элементов Gd, Y, O и Au, которые рекомендованы IUPAC в работе [61], с учётом зависимостей от энергии ионизирующих электронов.

Таким образом, рассмотрение аппаратуры и методики экспериментов настоящей работы однозначно свидетельствует о том, что полученные экспериментальные данные надёжны и позволяют корректно и с высокой степени достоверности описать высокотемпературное поведение системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

3.2 Особенности описания термодинамических свойств керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

На основе активностей Gd_2O_3 в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученных в настоящей работе методом дифференциальной масс-спектрометрии при температуре 2630 К и приведённых в табл. 3 в разделе 2.3.1, рассчитаны активности Y_2O_3 в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. Для этого необходимо перейти от активностей компонентов к коэффициентам активности компонентов (γ_i) и использовать уравнение Гиббса-Дюгема:

$$\ln \gamma_{\text{Y}_2\text{O}_3} = - \int_{\ln \gamma_{\text{Gd}_2\text{O}_3}^0}^{\ln \gamma_{\text{Gd}_2\text{O}_3}} \frac{x_{\text{Gd}_2\text{O}_3}}{x_{\text{Y}_2\text{O}_3}} d \ln \gamma_{\text{Gd}_2\text{O}_3} \quad (40)$$

где $\gamma_{\text{Gd}_2\text{O}_3}^0$ – коэффициент активности Gd_2O_3 при $x_{\text{Gd}_2\text{O}_3}=0$.

Полученные активности Y_2O_3 в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ представлены в табл. 5. С использованием значений активностей компонентов были найдены согласно

Таблица 5. Активности компонентов (a_i) в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 , полученные в настоящей работе при температуре 2630 К. Активности Gd_2O_3 определены методом дифференциальной масс-спектрометрии по уравнению (25), а активности Y_2O_3 рассчитаны по уравнению Гиббса-Дюгема (33). Содержания Gd_2O_3 в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 были получены по методу полного изотермического испарения [59, 60].

$x_{Gd_2O_3}$, мол. дол.	$a_{Gd_2O_3}$	$a_{Y_2O_3}$
0.49±0.02	$(2.6±0.4) \times 10^{-1}$	$(4.6±0.7) \times 10^{-2}$
0.47±0.02	$(1.5±0.2) \times 10^{-1}$	$(6.3±0.9) \times 10^{-2}$
0.44±0.02	$(1.0±0.2) \times 10^{-1}$	$(1.0±0.2) \times 10^{-1}$
0.41±0.02	$(6±1) \times 10^{-2}$	$(1.5±0.3) \times 10^{-1}$
0.37±0.02	$(3.4±0.7) \times 10^{-2}$	$(2.1±0.5) \times 10^{-1}$
0.35±0.01	$(2.7±0.6) \times 10^{-2}$	$(2.4±0.5) \times 10^{-1}$
0.34±0.01	$(2.1±0.3) \times 10^{-2}$	$(2.6±0.5) \times 10^{-1}$
0.27±0.01	$(9±1) \times 10^{-3}$	$(4.0±0.6) \times 10^{-1}$
0.21±0.01	$(3.2±0.6) \times 10^{-3}$	$(5.4±1.0) \times 10^{-1}$
0.16±0.01	$(1.2±0.2) \times 10^{-3}$	$(6.9±1.0) \times 10^{-1}$
0.12±0.01	$(5.3±0.8) \times 10^{-4}$	$(7.8±1.2) \times 10^{-1}$

уравнениям (30) и (32) величины энергий Гиббса смешения и избыточных энергий Гиббса в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 при температуре 2630 К. Величины активностей компонентов и избыточных энергий Гиббса, найденные в настоящей работе, свидетельствуют о значительных отрицательных отклонениях от идеального поведения в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 при температуре 2630 К. Величины энергий Гиббса смешения и избыточных энергий Гиббса в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 представлены в табл. 6.

Полученная концентрационная зависимость избыточных энергий Гиббса позволяет рассмотреть возможность представления термодинамических свойств системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 при температуре 2630 К с использованием модельных подходов. При указанной температуре согласно фазовой диаграмме системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 , представленной на рис. 1, устойчивым является твёрдый раствор на основе гексагональных модификаций Н- Gd_2O_3 и Н- Y_2O_3 . Следовательно, полученные в

Таблица 6. Энергии Гиббса смешения (ΔG) и избыточные энергии Гиббса (ΔG^E) в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 (в кДж/моль), полученные в настоящей работе при температуре 2630 К. Содержания Gd_2O_3 в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 получены по методу полного изотермического испарения [59, 60] согласно рис. 12.

$x_{Gd_2O_3}$, мол. дол.	$-\Delta G$	$-\Delta G^E$
0.49±0.02	50±2	34.5±1.1
0.47±0.02	50±2	35.0±1.2
0.44±0.02	50±3	35.5±1.4
0.41±0.02	50±3	35±2
0.37±0.02	49±3	34±2
0.35±0.01	48±4	34±2
0.34±0.01	47±2	33.5±1.4
0.27±0.01	43±3	30±2
0.21±0.01	37±3	26±3
0.16±0.01	30±3	21±2
0.12±0.01	25±3	17±3

настоящей работе величины активностей компонентов, избыточных энергий Гиббса и энергий Гиббса смешения относятся к гексагональному твёрдому раствору системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 и позволяют использовать термодинамическую классификацию растворов для описания термодинамических свойств указанного гексагонального твёрдого раствора.

Для того чтобы система подчинялась теории регулярных растворов при заданной температуре, необходимо, чтобы концентрационная зависимость избыточных энергий Гиббса в этой системе имела следующий вид [67]:

$$\Delta G^E = bx_1x_2, \quad (41)$$

где b – эмпирический коэффициент.

В результате аппроксимации величин ΔG^E в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 , полученных на основе экспериментальных данных, уравнением (41) было найдено методом наименьших квадратов значение коэффициента b , составившее -146.69 кДж/моль. Как следует из табл. 7, в которой представлены величины ΔG^E , полученные на основе

экспериментальных данных и согласно уравнению (41), значения избыточной энергии Гиббса в гексагональном твёрдом растворе системы $Gd_2O_3-Y_2O_3$ в целом удовлетворительно описываются моделью регулярных растворов. Среднее отклонение экспериментально полученных значений ΔG^E от значений ΔG^E , определённых по уравнению (41), составляет менее 1 кДж/моль. Однако в области концентраций, близкой к 0.5 мол. дол. Gd_2O_3 , наблюдаются несколько большие отклонения до 2 кДж/моль. Из-за того, что зависимость экспериментально полученных величин ΔG^E в системе $Gd_2O_3-Y_2O_3$ нельзя назвать строго симметричной относительно прямой $x_{Gd_2O_3}=0.5$, как требует теория регулярных растворов, было решено рассмотреть зависимость избыточной энергии Гиббса от концентрации с точки зрения более сложных подходов.

Таблица 7. Величины избыточных энергий Гиббса (ΔG^E , кДж/моль) в твёрдом растворе гексагональной модификации в системе $Gd_2O_3-Y_2O_3$ при температуре 2630 К, полученные на основе экспериментальных данных в настоящей работе – I, с использованием модели регулярных растворов по уравнению (41) – II и с использованием модели субрегулярных растворов по уравнению (42) – III. Содержания Gd_2O_3 в системе $Gd_2O_3-Y_2O_3$ получены по методу полного изотермического испарения [59, 60] согласно рис. 12.

$x_{Gd_2O_3}$, мол. дол.	$-\Delta G^E$			I-II , кДж/моль	I-III , кДж/моль
	I	II	III		
0.49±0.02	34.5±1.1	36.6	35.2	2.1	0.6
0.47±0.02	35.0±1.2	36.5	35.3	1.5	0.3
0.44±0.02	35.5±1.4	36.1	35.3	0.6	0.2
0.41±0.02	35±2	35.4	35.0	0.1	0.3
0.37±0.02	34±2	34.0	34.1	0.4	0.3
0.35±0.01	34±2	33.4	33.7	0.6	0.3
0.34±0.01	33.5±1.4	32.8	33.2	0.7	0.3
0.27±0.01	30±2	28.9	30.0	1.1	0.0
0.21±0.01	26±3	24.7	26.1	1.3	0.2
0.16±0.01	21±2	19.7	21.2	1.2	0.3
0.12±0.01	17±3	15.6	17.0	1.0	0.4

Среднее значение: 1.0 0.3

Согласно теории субрегулярных растворов коэффициент b из уравнения (41) рассматривается зависящим от содержания компонентов в системе, поэтому концентрационная зависимость избыточных энергий Гиббса должна иметь следующий вид [68]:

$$\Delta G^E = (A_1x_1 + A_2x_2)x_1x_2 = A_1x_1^2x_2 + A_2x_1x_2^2, \quad (42)$$

где A_1 , A_2 – эмпирические коэффициенты.

Аппроксимация величин ΔG^E в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ по методу наименьших квадратов с учётом уравнения (42) привела к следующим значениям эмпирических коэффициентов модели субрегулярных растворов: $A_1 = -113.89$ кДж/моль, $A_2 = -166.28$ кДж/моль. Среднее отклонение полученных с использованием модели ΔG^E от определённых экспериментально составило 0.3 кДж/моль, что свидетельствует о соответствии концентрационной зависимости ΔG^E в гексагональном твёрдом растворе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ модели субрегулярных растворов. Следует также отметить следующую связь между коэффициентами модели субрегулярных растворов A_1 , A_2 и коэффициентами B и C уравнения (37) метода Редлиха-Кистера, описанного в разделе 2.4:

$$B = \frac{A_2 + A_1}{2RT} = -6.4066, \quad (43)$$

$$C = \frac{A_1 - A_2}{2RT} = 1.1980. \quad (44)$$

На рис. 14 представлены величины ΔG^E , полученные на основе экспериментальных данных и по модели субрегулярных растворов согласно уравнению (42).

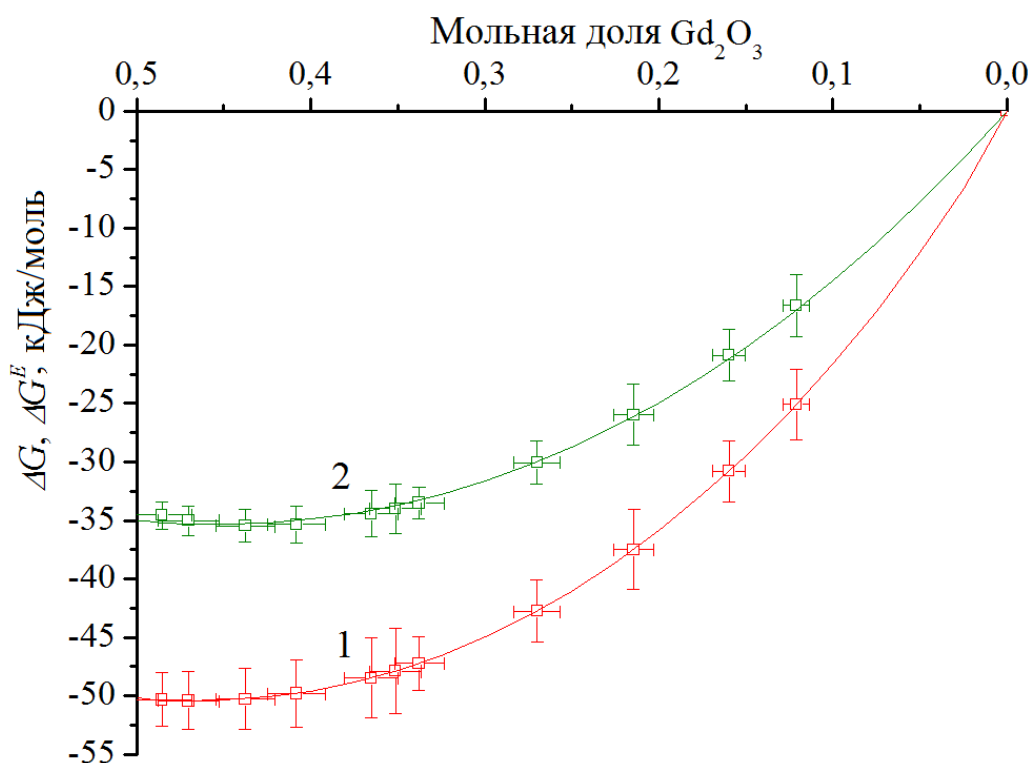


Рисунок 14. Энергии Гиббса смешения (ΔG – 1) и избыточные энергии Гиббса (ΔG^E – 2) в твёрдом растворе гексагональной модификации в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 при температуре 2630 К. Кривая соответствует концентрационным зависимостям ΔG и ΔG^E с использованием модели субрегулярных растворов согласно уравнению (42).

3.3 Особенности описания термодинамических свойств керамики на основе системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2

На основе величин активностей Gd_2O_3 и Y_2O_3 в изученных образцах №№ 1-22, приведённых в табл. 4, рассчитаны активности HfO_2 в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 при температуре 2500 К по уравнению Гиббса-Дюгема:

$$\ln \gamma_{HfO_2} = - \int_{\ln \gamma_{Gd_2O_3}^o}^{\ln \gamma_{Gd_2O_3}} \frac{x_{Gd_2O_3}}{x_{HfO_2}} d \ln \gamma_{Gd_2O_3} - \int_{\ln \gamma_{Y_2O_3}^o}^{\ln \gamma_{Y_2O_3}} \frac{x_{Y_2O_3}}{x_{HfO_2}} d \ln \gamma_{Y_2O_3}, \quad (45)$$

где $\gamma_{Gd_2O_3}^o$, $\gamma_{Y_2O_3}^o$ – коэффициент активности Gd_2O_3 и Y_2O_3 при $x_{HfO_2}=1$ мол. дол.

Интегрирование уравнения (45) проводится от индивидуального HfO_2 $x_{HfO_2}=1$ мол. дол. по секущим в концентрационном треугольнике Гиббса-Розебома с постоянным соотношением содержаний Gd_2O_3 и Y_2O_3 $x_{Gd_2O_3}/x_{Y_2O_3}$ в предположении о существовании непрерывного твёрдого раствора по линиям интегрирования в

рассматриваемой системе при указанной температуре. Таким образом, активности HfO_2 были рассчитаны в образцах, в которых $x_{\text{Gd}_2\text{O}_3}/x_{\text{Y}_2\text{O}_3}$ составили 0.5, 1.0 и 2.0.

Полученные величины активностей HfO_2 в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ приведены в табл. 8.

Таблица 8. Активности HfO_2 (a_{HfO_2}), энергии Гиббса смешения и избыточные энергии Гиббса (ΔG , ΔG^E , в кДж/моль) в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, полученные в настоящей работе при температуре 2500 К.

NN* образца	a_{HfO_2}	кДж/моль	
		$-\Delta G$	$-\Delta G^E$
3	3.7×10^{-1}	44±4	23±2
4	3.3×10^{-1}	45±4	23±2
5	3.2×10^{-1}	46±4	25±2
8	5.1×10^{-1}	39±4	19±2
9	4.9×10^{-1}	40±4	20±2
10	4.8×10^{-1}	41±4	21±2
11	2.3×10^{-1}	48±3	26±1
12	1.9×10^{-1}	48±3	26±1
13	1.9×10^{-1}	50±4	28±2
14	9.6×10^{-2}	50±3	28±1
15	7.7×10^{-2}	49±3	26±2
16	1.1×10^{-1}	52±4	30±2
18	5.1×10^{-3}	46±3	26±1
19	6.3×10^{-3}	45±3	25±2
20	1.7×10^{-2}	50±4	30±2

* Номера образцов даны согласно табл. 1.

Значения активностей компонентов позволяют определить по уравнениям (30) и (32) энергии Гиббса смешения и избыточные энергии Гиббса в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2500 К, которые также приведены в табл. 8. Величины активностей компонентов и избыточных энергий Гиббса, найденные в настоящей работе, свидетельствуют об отрицательных отклонениях от идеального поведения в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2500 К.

Для корректной аппроксимации полученных значений ΔG^E в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 методом Редлиха-Кистера необходима информация о фазовых соотношениях в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 и о термодинамических свойствах бинарных систем при температуре 2500 К. Однако, как указано в разделе 1.2, данных о фазовых равновесиях в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 при температуре 2500 К в литературе не найдено; более того, термодинамические свойства бинарных систем были определены при температурах выше 2500 К, особенно в системе Y_2O_3 - HfO_2 , изученной методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 2843 К [12].

Для оценки концентрационной зависимости ΔG^E в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 методом Редлиха-Кистера в настоящей работе значения ΔG^E в бинарных системах были приведены к температуре 2500 К, для чего была принята линейная зависимость ΔG^E от температуры, то есть активности компонентов в бинарных системах считались не зависящими от температуры. Для системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 независимость активности Gd_2O_3 ($a_{Gd_2O_3}$) от температуры в температурном диапазоне 2500-2630 К была показана в образце с содержанием Gd_2O_3 , равным 0.5 мол. дол.: $a_{Gd_2O_3}(2500 \text{ К}) = (2.5 \pm 0.4) \times 10^{-1}$, $a_{Gd_2O_3}(2630 \text{ К}) = (2.6 \pm 0.4) \times 10^{-1}$.

Концентрационные зависимости избыточных энергий Гиббса в системах Gd_2O_3 - Y_2O_3 ΔG_{GY}^E , Gd_2O_3 - HfO_2 ΔG_{GH}^E , Y_2O_3 - HfO_2 ΔG_{YH}^E при температуре 2500 К были аппроксимированы по методу Редлиха-Кистера уравнением (38) с двумя коэффициентами B_{ij} и C_{ij} , где $i, j = G, Y, H$, $i \neq j$, $B_{ij} = B_{ji}$, $C_{ij} = C_{ji}$. Были получены следующие концентрационные зависимости избыточных энергий Гиббса в системах Gd_2O_3 - Y_2O_3 , Gd_2O_3 - HfO_2 и Y_2O_3 - HfO_2 :

$$\Delta G_{GY}^E / RT = x_{Gd_2O_3} x_{Y_2O_3} [-6.4066 + 1.1980(x_{Gd_2O_3} - x_{Y_2O_3})], \quad (46)$$

$$\Delta G_{GH}^E / RT = x_{Gd_2O_3} x_{HfO_2} [-6.6557 + 0.3324(x_{Gd_2O_3} - x_{HfO_2})], \quad (47)$$

$$\Delta G_{YH}^E / RT = x_{Y_2O_3} x_{HfO_2} [-4.7736 + 1.8365(x_{Y_2O_3} - x_{HfO_2})]. \quad (48)$$

Аппроксимация значений избыточных энергий Гиббса в трёхкомпонентной системе по уравнению (39) с использованием только избыточных энергий Гиббса двухкомпонентных систем (уравнения (46)-(48)) без введения трёхкомпонентных коэффициентов C , D_1 , D_2 привело к значительным отклонениям экспериментально

полученных и найденных по уравнению (39) величин ΔG^E , составившим в среднем 13 кДж/моль, как показано в табл. 9.

Таблица 9. Избыточные энергии Гиббса ΔG^E в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 при температуре 2500 К, найденные на основе экспериментальных данных – I, по методу Редлиха-Кистера без трёхкомпонентных эмпирических коэффициентов – II, по уравнениям (49) и (50) – III, IV соответственно.

NN* образца	Содержание оксидов в образцах (в мол. %)			$-\Delta G^E$, кДж/моль				Отклонение, кДж/моль		
	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	I	II	III	IV	II-I	III-I	IV-I
3	33.5	16.7	49.5	23	40	28	23	17	5	<1
4	24.8	24.9	49.3	23	39	26	23	16	3	<1
5	16.6	33.7	49.9	25	37	25	25	12	<1	1
8	26.9	13.3	59.1	19	31	27	20	17	8	<1
9	20.1	20.1	59.8	20	36	26	19	16	6	<1
10	13.2	26.6	59.0	21	36	24	21	12	3	<1
11	40.0	20.0	40.0	26	33	27	26	15	1	<1
12	30.1	30.1	39.6	26	41	26	26	15	<1	1
13	19.7	40.5	39.6	28	41	24	26	1<1	4	1
14	47.3	23.4	29.5	28	38	26	28	12	2	<1
15	34.9	34.8	29.4	26	40	25	28	14	1	2
16	23.3	46.7	29.9	30	40	24	28	8	6	2
18	57.2	28.5	13.7	26	38	25	28	9	1	2
19	43.1	43.6	14.0	25	35	27	31	14	3	7
20	28.4	57.9	13.9	30	39	25	30	5	5	<1

Среднее значение: 13 3 1

Было предложено рассмотреть возможность аппроксимации избыточных энергий Гиббса в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 уравнением (39) с использованием одного эмпирического коэффициента C , отвечающего за трёхкомпонентные взаимодействия. Получено следующее уравнение концентрационной зависимости ΔG^E в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 , в котором C равно 20.484:

$$\frac{\Delta G_{GYH}^E}{RT} = \frac{\Delta G_{GY}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{GH}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{YH}^E}{RT} + 20.484x_{Gd_2O_3}x_{Y_2O_3}x_{HfO_2}, \quad (49)$$

где ΔG^E в бинарных системах определяются по формулам (46)-(48). Среднее отклонение экспериментально полученных и найденных по уравнению (49) величин ΔG^E составило 3 кДж/моль.

Для большего соответствия значений ΔG^E , получаемых по методу Редлиха-Кистера и найденных на основе экспериментальных данных, было предложено использовать уравнение (39) с большим количеством коэффициентов. Показано, что уравнения типа (39) с двумя коэффициентами не приводят к значительному увеличению согласия рассчитанных и экспериментальных данных. Наилучшее соответствие достигнуто при использовании уравнения с четырьмя эмпирическими коэффициентами следующего вида:

$$\frac{\Delta G_{GYH}^E}{RT} = \frac{\Delta G_{GY}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{GH}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{YH}^E}{RT} +$$

$$+ x_{Gd_2O_3} x_{Y_2O_3} x_{HfO_2} [D_0 + D_1(x_{Y_2O_3} - x_{HfO_2}) + D_2(x_{Y_2O_3} - x_{HfO_2})^2 + D_3(x_{Y_2O_3} - x_{HfO_2})^3], \quad (50)$$

где $D_0 = 17.500$, $D_1 = -17.778$, $D_2 = 28.743$ и $D_3 = -63.750$.

Среднее отклонение экспериментально полученных и найденных по уравнению (50) величин ΔG^E составило 1 кДж/моль, как показано в табл. 9.

На рис. 15-17 показаны величины ΔG^E в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 , полученные на основе экспериментальных данных, и концентрационная зависимость ΔG^E согласно уравнениям (49) и (50) для секущих в концентрационном треугольнике Гиббса-Розебома с соотношением содержаний Gd_2O_3 и Y_2O_3 , равным 0.5, 1.0 и 2.0.

Следует отметить, что на секущих при соотношении содержаний Gd_2O_3 и Y_2O_3 1.0 и 2.0 точки с $x_{HfO_2} = 0.14$ мол. дол. выпадают из общих зависимостей, которые построены с использованием избыточных энергий Гиббса в бинарной системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 , рассчитанных при температуре 2500 К. Это может быть связано либо с тем, что определение активности HfO_2 по уравнению Гиббса-Дюгема (45) в образце с $x_{HfO_2} = 0.14$ мол. дол. сопряжено с наибольшей неопределённостью интегрирования по сравнению с образцами с другими мольными долями HfO_2 , что могло привести к завышенным значениям ΔG^E в образце с $x_{HfO_2} = 0.14$ мол. дол., либо с тем, что приближение о линейной зависимости ΔG^E от температуры в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 , использованное для пересчёта величин ΔG^E , определённых при температуре 2630 К, к температуре 2500 К, не полностью корректно, что могло привести к получению

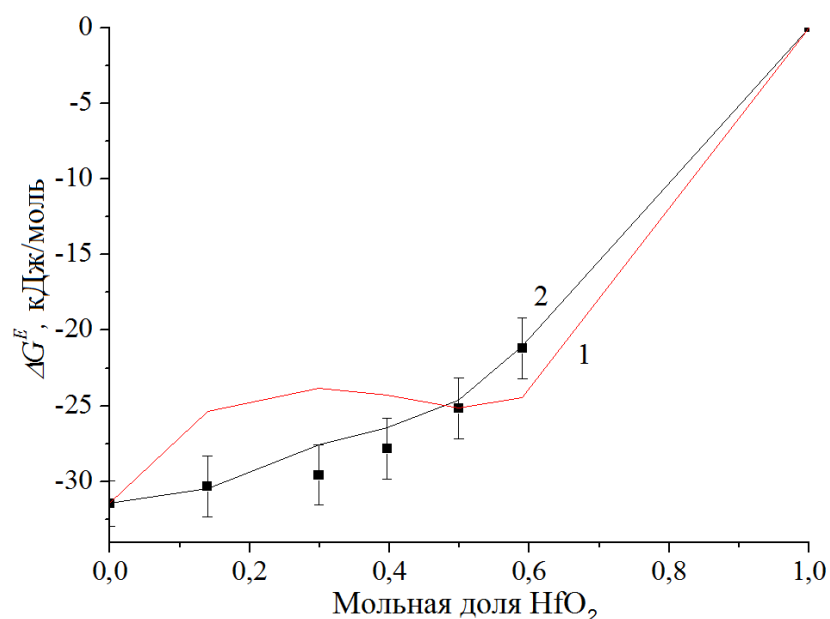


Рисунок 15. Избыточные энергии Гиббса (ΔG^E) в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 для секущей в концентрационном треугольнике Гиббса-Розебома с соотношением содержаний Gd_2O_3 и Y_2O_3 , равным 0.5. Точки получены на основе экспериментальных данных, а кривые 1 и 2 соответствуют уравнениям (49) и (50) в рамках метода Редлиха-Кистера.

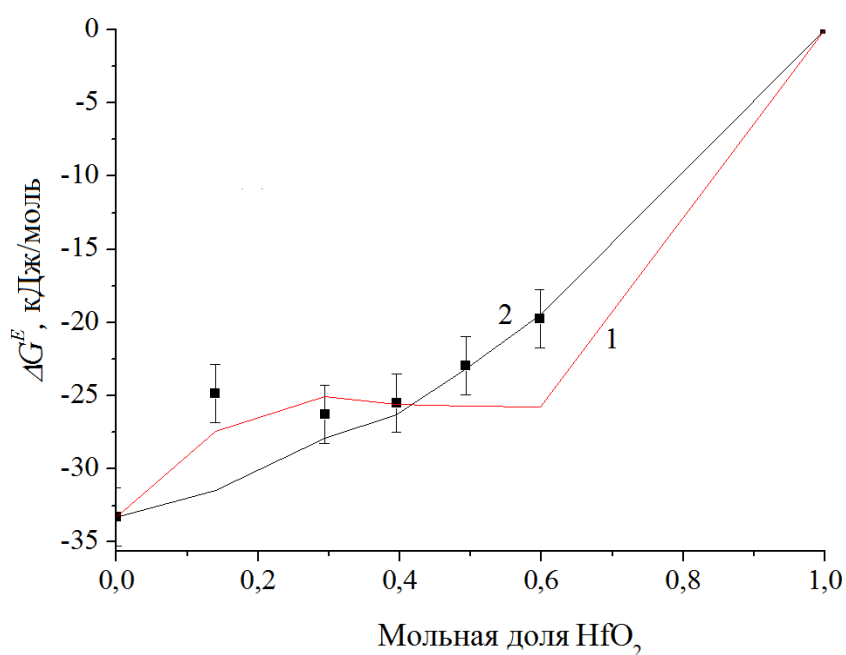


Рисунок 16. Избыточные энергии Гиббса (ΔG^E) в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 для секущей в концентрационном треугольнике Гиббса-Розебома с соотношением содержаний Gd_2O_3 и Y_2O_3 , равным 1.0. Точки получены на основе экспериментальных данных, а кривые 1 и 2 соответствуют уравнениям (49) и (50) в рамках метода Редлиха-Кистера.

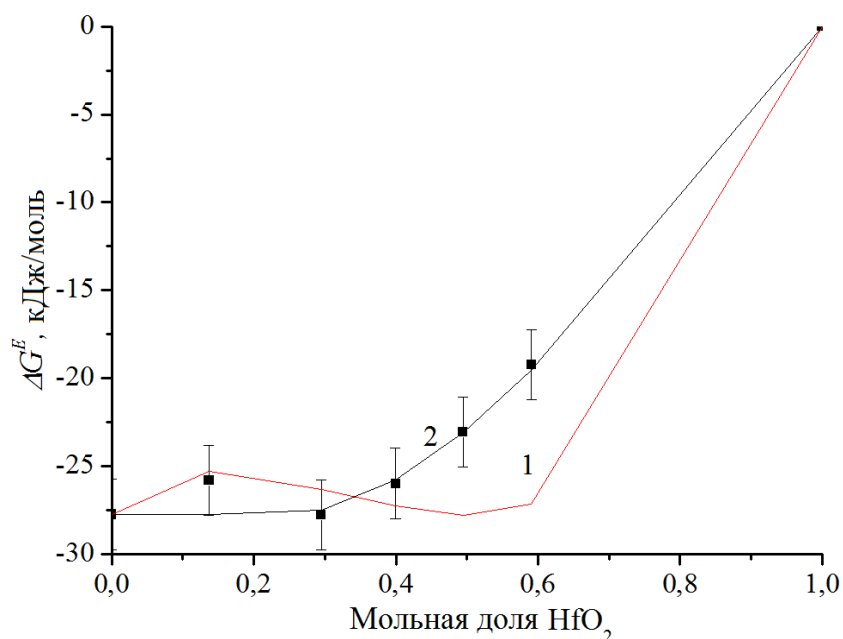


Рисунок 17. Избыточные энергии Гиббса (ΔG^E) в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 для секущей в концентрационном треугольнике Гиббса-Розебома с соотношением содержаний Gd_2O_3 и Y_2O_3 , равным 2.0. Точки получены на основе экспериментальных данных, а кривые 1 и 2 соответствуют уравнениям (49) и (50) в рамках метода Редлиха-Кистера.

заниженных значений ΔG^E в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 при температуре 2500 К. При аппроксимации полученных значений ΔG^E уравнением (50) из рассмотрения была исключена ΔG^E в образце № 19 на секущей с соотношением содержаний Gd_2O_3 и Y_2O_3 , равным 1.0, как наиболее сильно отклоняющаяся от наблюдаемой зависимости.

С использованием уравнения (50) можно получить линии постоянных значений избыточных энергий Гиббса в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 при температуре 2500 К, которые представлены на рис. 18. Следует отметить, что достоинством уравнения (50), как и любого уравнения в рамках метода Редлиха-Кистера, является то, что для бинарных систем при одном из $x_i = 0$ оно переходит в уравнение концентрационной зависимости ΔG^E для бинарной системы, то есть метод Редлиха-Кистера позволяет согласовать термодинамические свойства, полученные при изучении трёхкомпонентной системы и составляющих её бинарных систем.

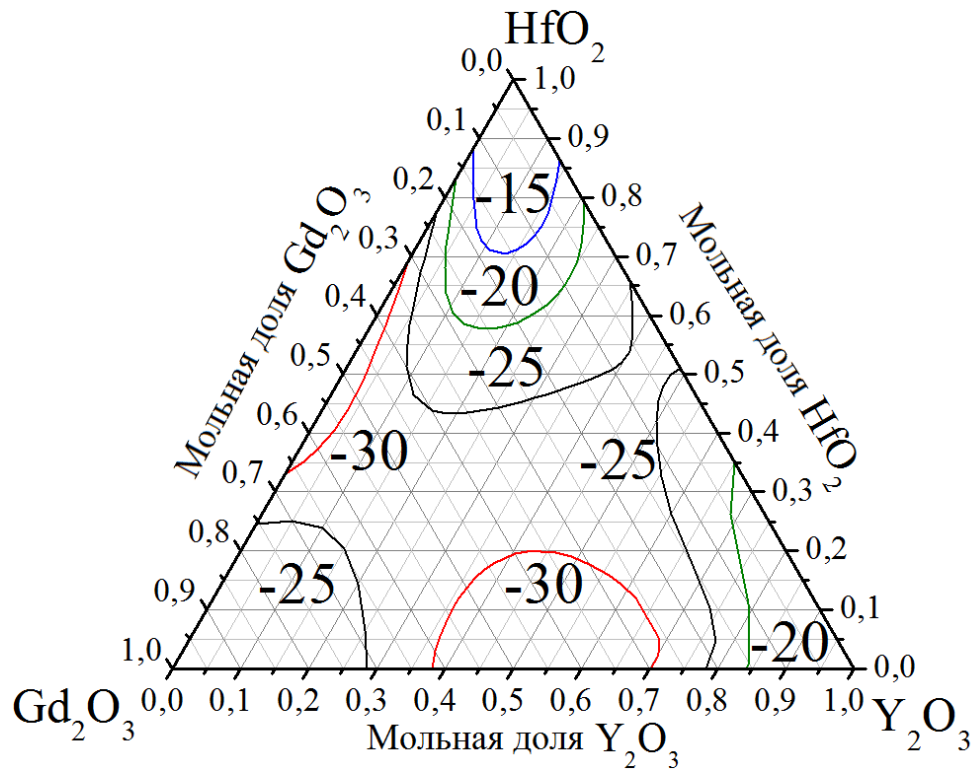


Рисунок 18. Линии постоянных значений избыточных энергий Гиббса в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 при температуре 2500 К согласно уравнению (50) с использованием метода Редлиха-Кистера. Рядом с кривыми в кДж/моль указаны значения избыточных энергий Гиббса, которым соответствуют данные кривые.

Известно, что величины избыточного химического потенциала компонента системы ($\Delta\mu_1^E$) связаны со значениями избыточной энергией Гиббса системы согласно соотношению:

$$\Delta\mu_1^E = \Delta G^E - \sum_{i=1}^{k-1} x_i \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_i} \right)_{T, p, x_{j \neq i, k}}. \quad (51)$$

Для исследуемой системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 уравнение (51) примет вид:

$$\Delta\mu_{Gd_2O_3}^E = \Delta G^E - x_{Y_2O_3} \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_{Y_2O_3}} \right)_{T, p, x_{HfO_2}} - x_{HfO_2} \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_{HfO_2}} \right)_{T, p, x_{Y_2O_3}}. \quad (52)$$

Полученное ранее уравнение (50) позволяет вычислить производные в уравнении (52) в аналитическом виде, а также получить зависимость избыточного химического потенциала Gd_2O_3 в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 при температуре 2500 К.

$$\begin{aligned}
\frac{\Delta\mu_{Gd_2O_3}^E}{RT} = & x_{Y_2O_3} B_{GY} (x_{Y_2O_3} + x_{HfO_2}) + x_{Y_2O_3} x_{HfO_2} C_{GY} (2x_{Gd_2O_3} - x_{Y_2O_3}) + x_{Y_2O_3}^2 C_{GY} (3x_{Gd_2O_3} - x_{Y_2O_3}) + \\
& + x_{HfO_2} B_{GH} (x_{Y_2O_3} + x_{HfO_2}) + x_{Y_2O_3} x_{HfO_2} C_{GH} (2x_{Gd_2O_3} - x_{HfO_2}) + x_{HfO_2}^2 C_{GH} (3x_{Gd_2O_3} - x_{HfO_2}) - \\
& - x_{Y_2O_3} x_{HfO_2} B_{YH} + 2x_{Y_2O_3} x_{HfO_2} C_{YH} (x_{HfO_2} - x_{Y_2O_3}) + x_{Y_2O_3} x_{HfO_2} D_0 (1 - 2x_{Gd_2O_3}) + \\
& + x_{Y_2O_3} x_{HfO_2} D_1 (x_{Y_2O_3} - x_{HfO_2}) (1 - 3x_{Gd_2O_3}) + \\
& + x_{Y_2O_3} x_{HfO_2} D_2 (x_{Y_2O_3} - x_{HfO_2})^2 (1 - 4x_{Gd_2O_3}) + \\
& + x_{Y_2O_3} x_{HfO_2} D_3 (x_{Y_2O_3} - x_{HfO_2})^3 (1 - 5x_{Gd_2O_3}),
\end{aligned} \tag{53}$$

где обозначения B_{GY} , C_{GY} , B_{GH} , C_{GH} , B_{YH} , C_{YH} , D_0 , D_1 , D_2 и D_3 соответствуют коэффициентам из уравнений (46)-(48) и (50). На рис. 19 представлены линии постоянных значений избыточного химического потенциала Gd_2O_3 в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 при температуре 2500 К согласно уравнению (53).

Аналогично можно получить концентрационные зависимости избыточных химических потенциалов Y_2O_3 и HfO_2 согласно уравнению (51).

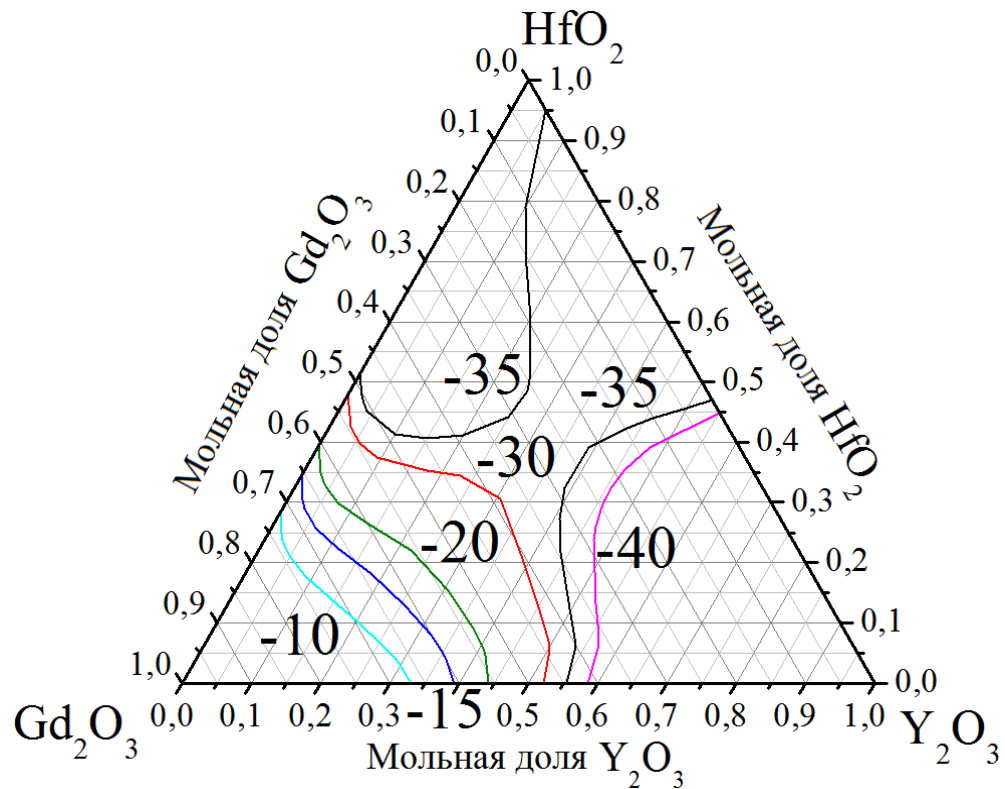


Рисунок 19. Линии постоянных значений избыточного химического потенциала Gd_2O_3 в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 при температуре 2500 К согласно уравнению (53) в рамках метода Редлиха-Кистера. Числа у кривых, соответствующие значениям избыточного химического потенциала Gd_2O_3 , представлены в кДж/моль.

Выводы

Следующие выводы могут быть сделаны в результате изучения процессов испарения и термодинамических свойств двадцати образцов керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

1. В масс-спектрах пара над образцами керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2500 К были идентифицированы ионы GdO^+ и YO^+ . На основании измерения энергий появления данных ионов экспериментально установлено, что основными молекулярными формами пара над рассматриваемыми образцами являются оксид гадолиния(II) GdO , оксид иттрия(II) YO и атомарный кислород O , при этом при данной температуре конденсированная фаза обогащается HfO_2 .

2. При температуре 2500 К определены парциальные давления молекулярных форм пара GdO , YO и O над изученными образцами керамики методом сравнения ионных токов при использовании золота в качестве внутреннего стандарта давления.

3. Активности Gd_2O_3 и Y_2O_3 , а также избыточные энергии Гиббса в образцах системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, найденные на основе экспериментальных данных, свидетельствуют об отрицательных отклонениях от идеального поведения в рассматриваемой системе при температуре 2500 К.

4. С использованием метода Редлиха-Кистера получена концентрационная зависимость избыточных энергий Гиббса в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, аппроксимирующая найденные на основе экспериментальных данных значения этих величин.

5. Информация о термодинамическом описании ранее изученных бинарных систем: $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ – была дополнена данными о процессах испарения и термодинамических свойствах системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ при температуре 2630 К. Полученные активности Gd_2O_3 и Y_2O_3 , а также избыточные энергии Гиббса в твёрдом растворе гексагональной модификации в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ свидетельствовали о значительных отрицательных отклонениях от идеального поведения.

Проиллюстрирована возможность описания термодинамических свойств твёрдого раствора гексагональной модификации в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ с использованием модели субрегулярных растворов.

6. С использованием парциальных давлений молекулярных форм пара GdO , YO и O над изученными образцами системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ на основе уравнения Герца-Кнудсена рассчитаны скорости испарения рассматриваемых образцов при температуре 2500 К. Показано, что наименьшей скоростью испарения характеризуются образцы керамики, расположенные в концентрационной области с содержанием Gd_2O_3 не более 25 мол. %, что может позволить рекомендовать образцы, находящиеся в этом концентрационном диапазоне, для дальнейшей эксплуатации при высоких температурах как образцы керамики, имеющие наименьшие потери массы при нагревании.

Благодарности

Автор настоящей работы считает необходимым отметить тех, кто оказал содействие при выполнении настоящей работы:

- Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку настоящего исследования согласно проекту № 16-03-00940;
- научного руководителя проф., д.х.н., чл.-корр. РАН В.Л. Столярову за постановку проблемы настоящего исследования и плодотворное обсуждение результатов данной работы;
- д.х.н., проф. С.И. Лопатина за помощь при проведении исследований методом высокотемпературной масс-спектрометрии;
- Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ) и к.х.н. Ф.Н. Карачевцева за помощь при синтезе образцов керамики на основе системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 и проведение анализа химического и фазового состава синтезированных образцов;
- расшифровка дифрактограмм синтезированных образцов керамики на основе системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 проведена с использованием оборудования РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

Список литературы

1. Столярова В. Л. Масс-спектральные термодинамические исследования оксидных систем и материалов. // Успехи химии. 2016. Т. 85. N 1. С. 60-80. DOI: 10.1070/RCR4549.
2. Каблов Е. Н., Толорайя В. Н. ВИАМ – основоположник отечественной технологии литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД и ГТУ. // Авиаци. Матер. Технол. 2012. N 5. С. 105-117.
3. Чубаров Д. А., Матвеев П. В. Новые керамические материалы для теплозащитных покрытий рабочих лопаток ГТД. // Авиаци. Матер. Технол. 2013. N 4. С. 43-46.
4. Kablov E. N. Materials and chemical technologies for aircraft engineering. // Herald. Russ. Acad. Sci. 2012. V. 82. N 3. P. 158-167. DOI: 10.1134/S1019331612030069.
5. Kablov E. N. Chemistry in Aviation Materials Science. // Russ. J. General Chemistry. 2011. V. 81. N 5. P. 967-969. DOI: 10.1134/S107036211050264.
6. Nicholls J. R., Lawson K. J., Johnstone A., Rickerby D. S. Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs. // Surf. Coating Tech. 2002. V. 151-152. P. 383-391. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01651-6.
7. Cao X. Q., Vassen R., Stöver D.. Ceramic materials for thermal barrier coatings. // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. N 1. P. 1-10. DOI: 10.1016/S0955-2219(03)00129-8.
8. Miller R. A., Leissler G. W. Characterization and Durability Testing of Plasma-Sprayed Zirconia-Yttria and Hafnia-Yttria Thermal Barrier Coatings Part II. Effect of Spray Parameters on the Performance of Several Hafnia-Yttria and Zirconia-Yttria Coatings. NASA Technical Paper. 1993. 20 p.
9. Clarke D. R., Phillpot S. R. Thermal barrier coating materials. // Mater. Today. 2005. V. 8. N 6. P. 22-29. DOI: 10.1016/S1369-7021(05)70934-2.
10. Wang J., Li H. P., Stevens R. Hafnia and hafnia-toughened ceramics. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. N 20. P. 5397-5430. DOI: 10.1007/BF00541601.
11. Sevastyanov V. G., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Kuznetsov N. T. Synthesis, Vaporization and Thermodynamic Properties of Superfine $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. V. 2013. N 26. P. 4636-4644. DOI:10.1002/ejic.201300253.

12. Белов А. Н., Семенов Г. А. Термодинамика бинарных твёрдых растворов оксидов циркония, гафния и иттрия по данным высокотемпературной масс-спектрометрии. // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. N 3. С. 589-592.
13. Каблов Е. Н., Фоломейкин Ю. И., Столярова В. Л., Лопатин С.И. Масс-спектрометрическое исследование керамики высшей огнеупорности. // Докл. АН СССР. 2015. Т. 463. N 1. С. 63-66. DOI: 10.7868/S0869565215190160.
14. Столярова В. Л. Керамика на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов: испарение и термодинамика. // Труды Кольского научного центра РАН. 2015. N 31. С. 47-50.
15. Глушкова В. Б., Кравчинская М. В., Кузнецов А. К., Тихонов П. А. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов. Л.: Наука. 1984. 176 с.
16. Hardwicke C. U., Lau Y. C. Advances in Thermal Spray Coatings for Gas Turbines and Energy Generation: A Review. // Therm. Spray. Tech. 2013. V. 22. N 5. P. 564-576. DOI: 10.1007/s11666-013-9904-0.
17. Leckie R. M., Krämer S., Rühle M., Levi C. G. Thermochemical compatibility between alumina and $\text{ZrO}_2\text{--GdO}_{3/2}$ thermal barrier coatings. // Acta Mater. 2005. V. 53. N 11. P. 3281-3292. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.03.035.
18. Miller R. A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions. // J. Therm. Spray. Tech. 1997. V. 6. N 1. P. 35-42. DOI: 10.1007/BF02646310.
19. Nästren C., Jardin R., Somers J., Walter M., Brendebach B. Actinide incorporation in a zirconia based pyrochlore $(\text{Nd}_{1.8}\text{An}_{0.2})\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$ (An=Th, U, Np, Pu, Am). // J. Solid State Chem. 2009. V. 182. N 1. P. 1-7. DOI: 10.1016/j.jssc.2008.09.017.
20. Larsen E. M. Recent advances in the chemistry of zirconium and hafnium. // J. Chem. Educ. 1951. V. 28. N 10. P. 529-535. DOI: 10.1021/ed028p529.
21. Shlyakhtina A. V., Boguslavskii M. V., Stefanovich S. Y., Kolbanov I. V., Knotko A. V., Karyagina O. K., Borisov S. A., Shcherbakova L. G. Structure and electrical conductivity of $\text{Ln}_{2+x}\text{Hf}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ (Ln = Sm-Tb; x = 0, 0.096). // Inorg. Mater. 2006. V. 42. N 5. P. 519-527. DOI: 10.1134/S002016850605013X.

22. Andrievskaya E. R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. N 12. P. 2363-2388. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009.
23. Shlyakhtina A. V., Shcherbakova L. G. Shlyakhtina AV, Shcherbakova LG. New solid electrolytes of the pyrochlore family. // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. N 1. P. 1-25. DOI: 10.1134/S1023193512010144.
24. Cepeda-Sánchez N. M., Fuentes A. F., López-Cota F. A., Rodríguez-Reyes M., Díaz-Guillén J. A. Mechanochemical synthesis and electrical properties of $\text{Gd}_2\text{Hf}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_7$ solid electrolytes for their use in SOFC's. // J. Appl. Electrochem. 2015. V. 45. N 11. P. 1231-1237. DOI: 10.1007/s10800-015-0828-x.
25. López-Cota F. A., Cepeda-Sánchez N. M., Díaz-Guillén J. A., Dura O. J., López de la Torre M. A., Maczka M., Ptak M., Fuentes A.F. Electrical and thermophysical properties of mechanochemically obtained lanthanide hafnates. // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 100. N 5. P. 1994-2004. DOI: 10.1111/jace.14712.
26. Müller J., Schröder U., Böske T. S., Müller I., Böttger U., Wilde L., Sundqvist J., Lemberger M., Kücher P., Mikolajick T., Frey L. Ferroelectricity in yttrium-doped hafnium oxide. // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. N 11. P. 114113-1-114113-5. DOI: 10.1063/1.3667205.
27. Müller S., Adelmann C., Singh A., Van Elshocht S., Schröder U., Mikolajick T. Ferroelectricity in Gd-doped HfO_2 thin films. // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2012. V. 1. N 6. P. 123-126. DOI: 10.1149/2.002301jss.
28. Rykova G. A., Skorikov V. M., Baryshnikov Y. M., Yagol'nikov G. G. Equilibrium in the gadolinium oxide–vanadium (V) oxide system. // Russ. J. Inorg. Chem. 1976. V. 21. P. 1698-1700.
29. Shevthenko A. V., Lopato L. M. DTA method applikation to the highest refractory oxide systems investigation. // Thermochim. Acta. 1985. V. 93. P. 537-540. DOI: 10.1016/0040-6031(85)85135-2.
30. Zinkevich M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. // Progr. Mater. Sci. 2007. V. 52. N 4. P. 597-647. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2006.09.002.

31. Zhang F. X., Lang M., Wang J. W., Becker U., Ewing, R. C. Structural phase transitions of cubic Gd_2O_3 at high pressures. // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 78. N 6. P. 064114-1-064114-9. DOI: 10.1103/PhysRevB.78.064114.
32. Coutures J. P., Rand M. H. Melting temperatures of refractory oxides-Part II: Lanthanoid sesquioxides. // *Pure Appl. Chem.* 1989. V. 61. N 8. P. 1461-1482. DOI: 10.1351/pac198961081461.
33. Hlavac J. Melting temperatures of refractory oxides: Part I. // *Pure Appl. Chem.* 1982. V. 54. N 3. P. 681-688. DOI: 10.1351/pac198254030681.
34. Navrotsky A. Thermochemical insights into refractory ceramic materials based on oxides with large tetravalent cations. // *J. Mater. Chem.* 2005. V. 15. N 19. P. 1883-1890. DOI: 10.1039/B417143H.
35. Шевченко А. В., Нигманов Б. С., Зайцева З. А., Лопато Л. М. Взаимодействие оксидов самария и гадолиния с оксидом иттрия. // *Изв. АН СССР. Неорг. Матер.* 1986. Т. 22. N 5. С. 775-779.
36. Fabrichnaya O, Wang C, Zinkevich M, Aldinger F, Levi C. G. Phase equilibria and thermodynamic properties of the $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{1.5}\text{-YO}_{1.5}$ system. // *J. Phase Equil. Diff.* 2005. V. 26. N 6. P. 591-604. DOI: 10.1361/154770305X74395.
37. Spiridinov F. M., Stepanov V. A., Komissarova L. N., Spitsyn V. I. The binary system $\text{HfO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$. // *J. Less. Common. Met.* 1968. V. 14. N 4. P. 435-443. DOI: 10.1016/0022-5088(68)90167-7.
38. Шевченко А. В., Лопато Л. М., Назаренко Л. В. Системы HfO_2 с оксидами самария, гадолиния, тербия и диспрозия при высоких температурах. // *Изв. АН СССР. Неорг. Матер.* 1984. Т. 20. N 11. С. 1862-1866.
39. Спиридонов Ф. М., Комиссарова Л. И., Кочаров А. Г., Спицин В. И. Система $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. // *Журн. неорг. химии.* 1969. Т. 14. N 9. С. 2535-2540.
40. Шевченко А. В., Лопато Л. М., Кирьякова И. Е. Взаимодействие HfO_2 с Y_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 и Lu_2O_3 при высоких температурах. // *Изв. АН СССР. Неорг. Матер.* 1984. Т. 20. N 12. С. 1991-1996.
41. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1, 3. / Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова. 1985. Л.: Наука. 384 с., 287 с.

42. Щукарёв С. А., Семёнов Г. А. Масс-спектрометрическое изучение состава пара над окислами редкоземельных элементов. // Докл. АН СССР. 1961. Т. 141. N 3. С. 652-655.
43. Panish M. B. Vaporization of the Rare Earth Oxides. // J. Chem. Phys. 1961. V. 34. N 6. P. 2197-2198. DOI: 10.1063/1.1731859.
44. Ames L. L., Walsh P. N., White D. Rare earths. IV. Dissociation energies of the gaseous monoxides of the rare earths. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. N 8. P. 2707-2718. DOI: 10.1021/j100867a049.
45. Messier D. R. Vapor Pressure of Gd_2O_3 from 2350° to 2590°K. // J. Am. Ceram. Soc. 1967. V. 50. N 12. P. 665-668. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1967.tb15025.x.
46. Ackermann R. J., Rauh E. G., Thorn R. J. Thermodynamic Properties of Gaseous Yttrium Monoxide. Correlation of Bonding in Group III Transition-Metal Monoxides. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. N 3. P. 883-888. DOI: 10.1063/1.1725221.
47. Ackermann R. J., Rauh E. G. Thermodynamic properties of substoichiometric yttrium sesquioxide. // J. Chem. Therm. 1973. V. 5. N 3. P. 331-340. DOI: 10.1016/S0021-9614(73)80021-7.
48. Trevisan G., Depaus R. Non-congruent vaporization of some rare-earth oxides. // Z. Naturforsch. 1973. V. A 28. N 1. P. 37-45.
49. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ. 2008. 480 с.
50. Марушкин К. Н., Алиханян А. С., Орловский В. П. Термодинамические свойства оксидов циркония, гафния и иттрия. // Журн. неорг. химии. 1990. Т. 35. N 8. С. 2071-2077.
51. Sevastyanov V. G., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Kuznetsov N. T. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system. // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 153. P. 78-87. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2014.12.037.
52. Panish M. B., Reif L. Thermodynamics of the vaporization of Hf and HfO_2 : Dissociation energy of HfO. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. N 1. P. 253-256. DOI: 10.1063/1.1733473.

53. Казенас Е. К., Самойлова О. М., Петров А. А. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и диссоциации оксидов титана, циркония и гафния. М., 1989. 15 с. Деп. в ВИНТИ 3.11.89 № 6674-В89.
54. Семенов Г. А., Николаев Е. Н., Францева К. Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. М.: Химия. 1976. 152 с.
55. Марушкин К. Н., Алиханян А. С. Исследование квазибинарных систем $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36. N 10. С. 2637-2642.
56. Инграм М., Драуарт Дж. Применение масс-спектрометрии в высокотемпературной химии. // В сборнике «Исследования при высоких температурах». Пер. с англ. М.: ИЛ. 1962. С. 274-312.
57. Сидоров Л. Н., Коробов М. В., Журавлёва Л. В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1985. 208 с.
58. Семенов Г. А., Столярова В. Л. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Л.: Наука. 1990. 300 с.
59. Сидоров Л. Н., Акишин П. А. Масс-спектрометрический метод определения парциальных давлений паров и относительных сечений ионизации молекул по изотермам полного испарения. // Докл. АН СССР. 1963. Т. 151. N 1. С. 136-140.
60. Сидоров Л. Н., Акишин П. А., Белоусов В. И., Шольц В. Б. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы NaF-ZrF_4 . I. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. N 1. С. 146-150.
61. Drowart J, Chatillon C, Hastie J, Bonnell D. High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data. // Pure. Appl. Chem. 2005. V. 77. N 4. P. 683-737. DOI: 10.1351/pac200577040683.
62. Zeifert P. L. Measurement of vapor pressure of refractories. // High Temperature Technology. New York: John Wiley. 1956. P. 485-496.
63. Heyrman M., Chatillon C., Pisch A. Congruent vaporization properties as a tool for critical assessment of thermodynamic data: The case of gaseous molecules in the La-O and Y-O systems. // Calphad. 2004. V. 28. N 1. P. 49-63. DOI: 10.1016/j.calphad.2004.03.001.

64. Lias S. G., Bartmess J. E., Liebman J. F., Holmes J. L., Levin R. D., Mallard W. G. Gas-Phase Ion and Neutral Thermochemistry. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. Suppl. N 1. 880 p.
65. Paule R. C., Mandel J. Analysis of interlaboratory measurements on the vapor pressure of gold. // Pure and Appl. Chem. 1972. V. 31. N 3. P. 371-394. DOI: 10.1351/pac197231030371.
66. Redlich O., Kister A. T. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. // Ind. Eng. Chem. 1948. T. 40. N 2. P. 345-348. DOI: 10.1021/ie50458a036.
67. Hildebrand J. H. Solubility. XII. Regular solutions¹. // J. Am. Chem. Soc. 1929. V. 51. N 1. P. 66-80. DOI: 10.1021/ja01376a009.
68. Hardy H. K. A “sub-regular” solution model and its application to some binary alloy systems. // Acta Metall. Mater. 1953. V. 1. N 2. P. 202-209. DOI: 10.1016/0001-6160(53)90059-5.
69. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. Н.: Изд-во АН СССР. 1961. 396 с.
70. Семёнов Г. А. Масс-спектрометрические исследования испарения двуокисей титана, циркония, гафния и тория. Дисс. канд. хим. наук. Ленинград. 1967. 170 с.
71. Ackermann R. J., Thorn R. J. Reaction yielding volatile oxides at high temperatures; free energies of gaseous Al_2O , ZrO , ThO , TaO , ZrO_2 , ThO_2 , TaO_2 , VO_2 and WO_3 . In: XVI Congress International de Chimie Pure et appliqués. Paris. 1958. P. 667-684.
72. Goldstein H. W., Walsh P. N., White D. Rare earths. I. Vaporization of La_2O_3 and Nd_2O_3 : dissociation energies of gaseous LaO and NdO . // J. Chem. Phys. 1961. V. 65. N 8. P. 1400-1404. DOI: 10.1021/j100826a029.
73. Ackermann R. J., Rauh E. G., Thorn R. J. Thermodynamic Properties of Gaseous Yttrium Monoxide. Correlation of Bonding in Group III Transition-Metal Monoxides. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. N 3. P. 883-889. DOI: 10.1063/1.1725221.

74. Ackermann R. J., Rauh E. G. A thermodynamic study of the tungsten-oxygen system at high temperatures. // J. Phys. Chem. 1963. V. 67. N 12. P. 2596-2601. DOI: 10.1021/j100806a023.
75. Blackburn P. E., Hoch M., Johnston H. L. The vaporization of molybdenum and tungsten oxides. // J. Phys. Chem. 1958. V. 62. N 7. P. 769-773. DOI: 10.1021/j150565a001.
76. Пирометр оптический ЭОП-66. Паспорт. Харьковский экспериментальный завод «Прибор». 1971. 12 с.
77. Quirm T. J. Emissivity and temperature measurement. // Rev. Int. Hautes Temp. et Refract. 1970. V. 7. N 3. P. 180-191. DOI: 10.1021/j150565a001.
78. Scheer M. D., Fine J. Entropies, heats of sublimation, and dissociation energies of the cesium halides. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. N 6. P. 1647-1657. DOI: 10.1063/1.1732792.
79. Hultgren R., Orr R. L., Anderson P. D., Kelley K. K. Selected values of thermodynamic properties of metals and alloys. N.Y.: Dep. of Mineral Technology University of California. 1963. 963 p.
80. Глушко В. П., Гурвич Л. В., Бергман Г. А., Вейц И. В., Медведев В. А., Хачкурузов Г. А., Юнгман В. С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М: Наука. 1978. Т. 2.

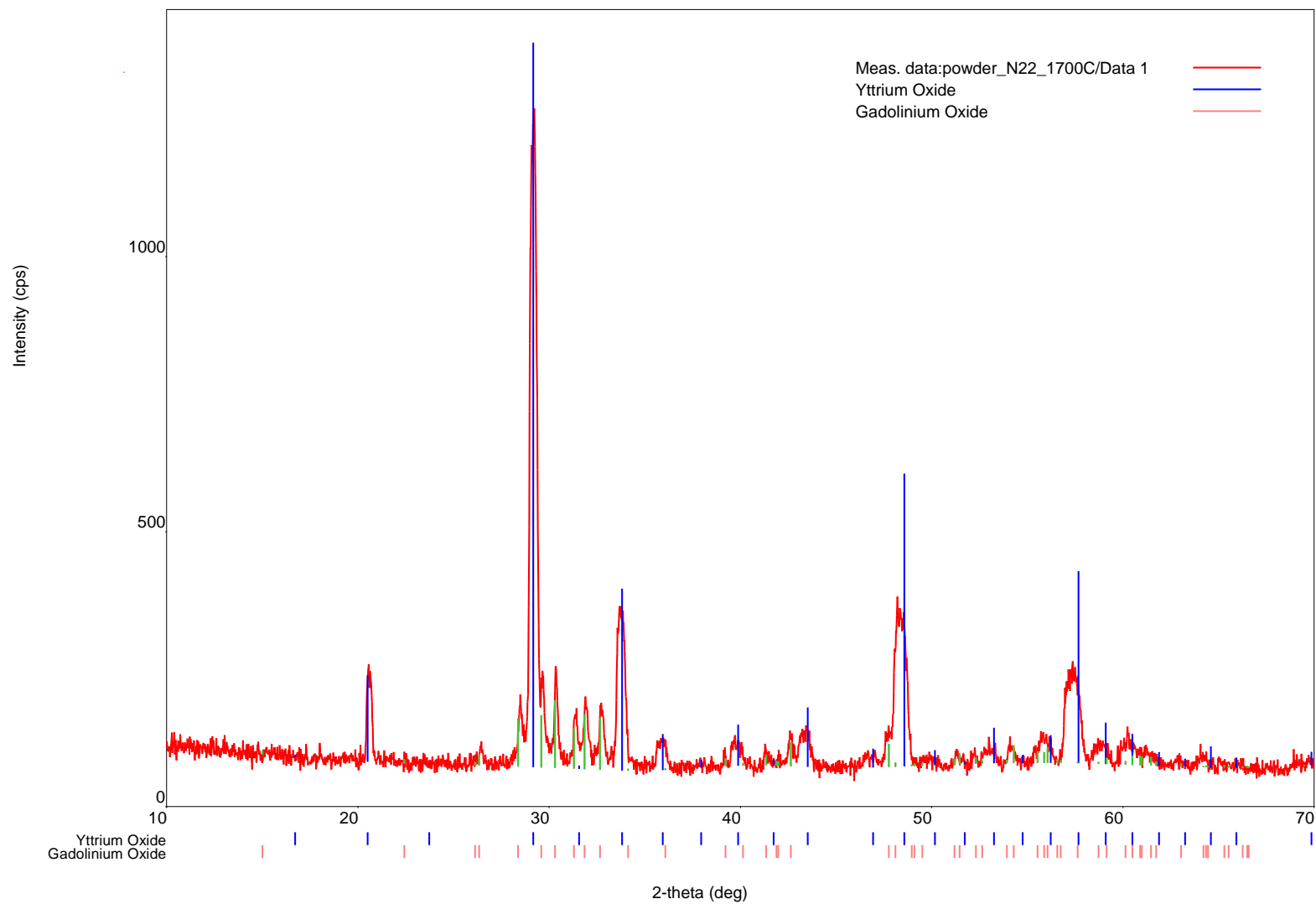
Приложение А

Рентгеновский фазовый анализ образцов керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$

Фазовый состав образцов керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, синтезированных в настоящей работе, был изучен методом рентгеновского фазового анализа. Рентгеновский фазовый анализ был выполнен в геометрии Брегга-Брентано на дифрактометре EMPYREAN фирмы «PANalytical», снабжённом медным анодом, в фильтрованном $\text{Cu } K\alpha$ -излучении в интервале углов 2θ от 10° до 70° . Для расшифровки полученных спектров рентгеновской дифракции образцов применялись базы данных PDF-2 2014 и PDF-2 2011 RDB (International Centre for Diffraction Data). Обработка дифрактограмм синтезированных образцов керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ проведена с использованием оборудования РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования». Кристаллические фазы, идентифицированные в синтезированных образцах системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, представлены в табл. 2.

На рис. А.1 представлен спектр рентгеновской дифракции порошкообразного образца № 22. Содержание оксидов в образце № 22 приведено в табл. 1.

Рисунок А.1. Дифракционный спектр рентгеновского фазового анализа порошкообразного образца № 22. Содержания оксидов Gd_2O_3 , Y_2O_3 и HfO_2 в указанном образце приведены в табл. 1. В образце № 22 в результате проведения рентгеновского фазового анализа были идентифицированы кристаллические фазы $c-Y_2O_3$ и $m-Gd_2O_3$ согласно табл. 2.



Приложение Б

Результаты изучения процессов испарения системы $Gd_2O_3-Y_2O_3$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии

В табл. Б.1 приведены измеренные в настоящей работе при температуре 2630 К интенсивности ионных токов GdO^+ и YO^+ в масс-спектрах пара над образцом № 22 системы $Gd_2O_3-Y_2O_3$. На основе величин, приведённых в табл. Б.1, был получен рис. 12 в разделе 2.4.1, на котором представлена зависимость интенсивностей ионных токов GdO^+ и YO^+ в масс-спектре пара над системой $Gd_2O_3-Y_2O_3$ от времени испарения образца № 22. Интенсивность ионного тока GdO^+ в масс-спектре пара над индивидуальным Gd_2O_3 составила 129 отн. ед. при температуре 2630 К. Интенсивность ионного тока Au^+ в масс-спектре пара над индивидуальным золотом, использованным в настоящей работе в качестве внутреннего стандарта давления, составила 290 отн. ед. при температуре 1724 К.

Таблица Б.1. Зависимость интенсивностей ионных токов (I_i) GdO^+ и YO^+ в масс-спектре пара над образцом № 22 системы $Gd_2O_3-Y_2O_3$ от времени испарения указанного образца при температуре 2630 К. Номер образца приведён согласно табл. 1. Энергия ионизирующих электронов составляла 25 эВ.

Время испарения, мин	I_{GdO^+} , отн. ед.	I_{YO^+} , отн. ед.
I	II	III
0	0	0
1	20	15
3	72	72
5	75	75
9	78	75
10	75	75
15	66	69
20	63	69
25	63	72
30	60	75
35	57	72
40	54	72
45	48	66
50	45	69

Таблица Б.1 (продолжение).

I	II	III
55	45	69
60	45	75
65	42	75
70	42	75
75	39	75
80	39	75
85	36	75
90	36	78
95	33	78
100	33	75
105	30	75
110	30	75
115	29	72
120	27	78
125	26	78
130	25	78
135	25	78
140	25	81
145	23	78
150	23	81
155	22	81
160	21	81
165	21	81
170	20	81
175	19	78
180	18	81
185	17	81
190	16	78
195	14	75
200	14	75
205	14	75
210	14	78
215	12	78
220	13	81
225	11	75
230	10.5	72
235	9.9	69
240	9.3	72
245	8.4	66
250	8.1	69
255	7.8	72

Таблица Б.1 (продолжение).

I	II	III
260	7.5	72
265	7.2	72
270	6.6	72
270*	90	560
272	51	600
275	28	640
276	10.8	630
278	4.5	610
280	0.9	510
282	-	330
283	-	84
284	-	10
285	-	3.3
286	-	0.9

* На 270 минуте процесса испарения образца № 22 температура была увеличена до 2860 К.

Приложение В

Результаты изучения процессов испарения образцов керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии

В табл. В.1 приведены измеренные в настоящей работе при температуре 2500 К интенсивности ионных токов GdO^+ и YO^+ в масс-спектрах пара над изученными образцами системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, ионного тока GdO^+ в масс-спектре пара над индивидуальным Gd_2O_3 и ионного тока Au^+ в масс-спектре пара над золотом, которое использовалось в настоящей работе в качестве внутреннего стандарта давления.

Таблица В.1. Интенсивности ионных токов (I_i) GdO^+ и YO^+ , полученные при ионизации молекулярных форм пара над изученными образцами системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и над индивидуальным Gd_2O_3 при температуре T_i , а также величины ионного тока Au^+ в масс-спектре пара над индивидуальным золотом, измеренные при температуре T_{Au} . Энергия ионизирующих электронов составляла 25 эВ.

NN образца*	T_i , К	I_{GdO^+} , отн. ед.		I_{YO^+} , отн. ед.	T_{Au} , К	I_{Au^+} , отн. ед.
		образец	стандарт	образец		
I	II	III	IV	V	VI	VII
1	2497	36	75	-	1711	130
	2481	40	75	-		
2	2483	19	39	1	1721	220
	2486	22	41	1		
	2485	24	43	1.6		
	2485	27	46	1.6		
3	2489	10	28	2.1	1717	114
	2497	11	31	2.1		
	2497	12	31	2.1		
4	2482	8.5	25	4.5	1706	140
	2482	8.7	26	6		
5**	2492	3.3	14	8.1	1737	117
	2484	3.9	14	10		
	2474	4.2	17	13		
	2487	4.2	17	13		
				12		

Таблица В.1 (продолжение).

I	II	III	IV	V	VI	VII
6	2480	1.5	18	11	1712	117
	2478	2.4	18	11		
	2482	3.3	19	16		
	2487	4.2	19	16		
8	2543	11.4	28	5.4	1727	210
	2518	13.2	28	5.4		
	2524	14	34	5.4		
	2524	15	34	5.4		
9	2479	5.7	21	3.9	1705	123
	2485	7.2	21	6		
	2485	8.7	30	6		
	2485	7.8	30	6		
10	2518	2.4	10.8	5.4	1721	150
	2518	1.9	10.8	5.4		
	2518	3.9	17	5.4		
	2518	4.2	17	5.4		
11	2513	4.5	10.5	1.4	1721	66
	2515	6	10.5	2.4		
	2507	6	10.2	2.7		
	2507	6.3	10.2	2.7		
12***	2502	5.1	14	6.3	1726	96
	2496	6	14	6.3		
	2511	8.4	19	7.5		
	2519	9.6	19	7.5		
13	2517	6.6	22	7.8	1733	132
	2517	6.9	22	10		
	2522	7.8	25	11		
	2523	7.5	25	11		

Таблица В.1 (продолжение).

I	II	III	IV	V	VI	VII
14***	2528	13	23	5.7	1722	150
	2528	16	23	5.7		
	2531	16	25	6		
	2531	17	25	6		
15	2518	7.5	16	7.5	1713	111
	2518	8.7	16	7.5		
	2525	12	24	8		
	2525	12	24	8		
16	2528	4.8	15	8	1746	156
	2527	5.4	15	8		
	2522	6	20	9		
	2522	6	20	9		
18	2520	21	34	9.3	1725	230
	2507	25	34	9.3		
	2518	25	37	10.2		
	2518	26	37	10.2		
19***	2513	6.3	7.5	8	1731	75
	2503	6.3	7.5	8		
	2530	8.1	15	8		
	2533	10	15	8		
20	2511	22	54	32	1725	310
	2529	23	54	33		
	2522	23	57	34		
	2522	24	57	35		
21***	2500	3.3	16	14	1724	84
	2505	3.6	16	14		
	2514	3.6	17	12		
	2518	3.3	17	12		

Таблица В.1 (продолжение).

I	II	III	IV	V	VI	VII
22	2506	9.3	16	8	1721	90
	2506	8.4	16	8		
	2501	14	21	10		
	2501	12	21	10.2		

* Номера синтезированных образцов системы $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ приведены согласно табл. 1.

** В образце № 5 активность Y_2O_3 была найдена методом дифференциальной масс-спектрометрии, то есть в сравнительную ячейку сдвоенной камеры был помещён индивидуальный оксид иттрия, парциальные давления молекулярных форм пара над которым были использованы для определения активности Y_2O_3 в образце. Интенсивность ионного тока YO^+ в масс-спектре пара над индивидуальным Y_2O_3 составила 20; 20; 29; 29 и 30 отн. ед при температурах 2524, 2524, 2530, 2530 и 2529 К соответственно. Для оценки различия условий испарения образца № 5 и индивидуального Y_2O_3 золото помещалось в обе ячейки сдвоенной эффузионной камеры. Интенсивность ионного тока Au^+ в масс-спектре пара над Au при температуре 1733 К составила 180 отн. ед. для ячейки, из которой испарялся образец системы, и 160 отн. ед. для сравнительной ячейки. Соотношение указанных интенсивностей Au^+ использовалось для учёта влияния различий в условиях испарения образца № 5 системы $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ и индивидуального Y_2O_3 при определении активности Y_2O_3 в образце.

*** При изучении образцов №№ 12, 14, 19 и 21 для оценки различия условий испарения образцов и индивидуального Gd_2O_3 золото помещалось в обе ячейки сдвоенной эффузионной камеры. Соотношение интенсивностей Au^+ , полученных при ионизации молекулярной формы пара Au над золотом в обеих ячейках эффузионной камеры, использовалось для учёта влияния различий в условиях испарения образца системы и индивидуального Gd_2O_3 при определении активности Gd_2O_3 в образце. Измеренные интенсивности ионного тока Au^+ в масс-спектрах пара над Au приведены в табл. В.2.

Таблица В.2. Интенсивности ионного тока Au^+ , полученные при ионизации молекулярной формы пара Au над золотом, помещённым в ячейки сдвоенной эффузионной камеры, которые предназначены для испарения образцов исследуемой системы (I_{Au+}) и индивидуального Gd_2O_3 (сравнительная ячейка, I_{Au+}^o).

NN образца*	T_{Au}	I_{Au+} , отн. ед.	I_{Au+}^o , отн. ед.
12	1726	96	82
14	1726	150	120
19	1722	75	64
21	1724	84	70